

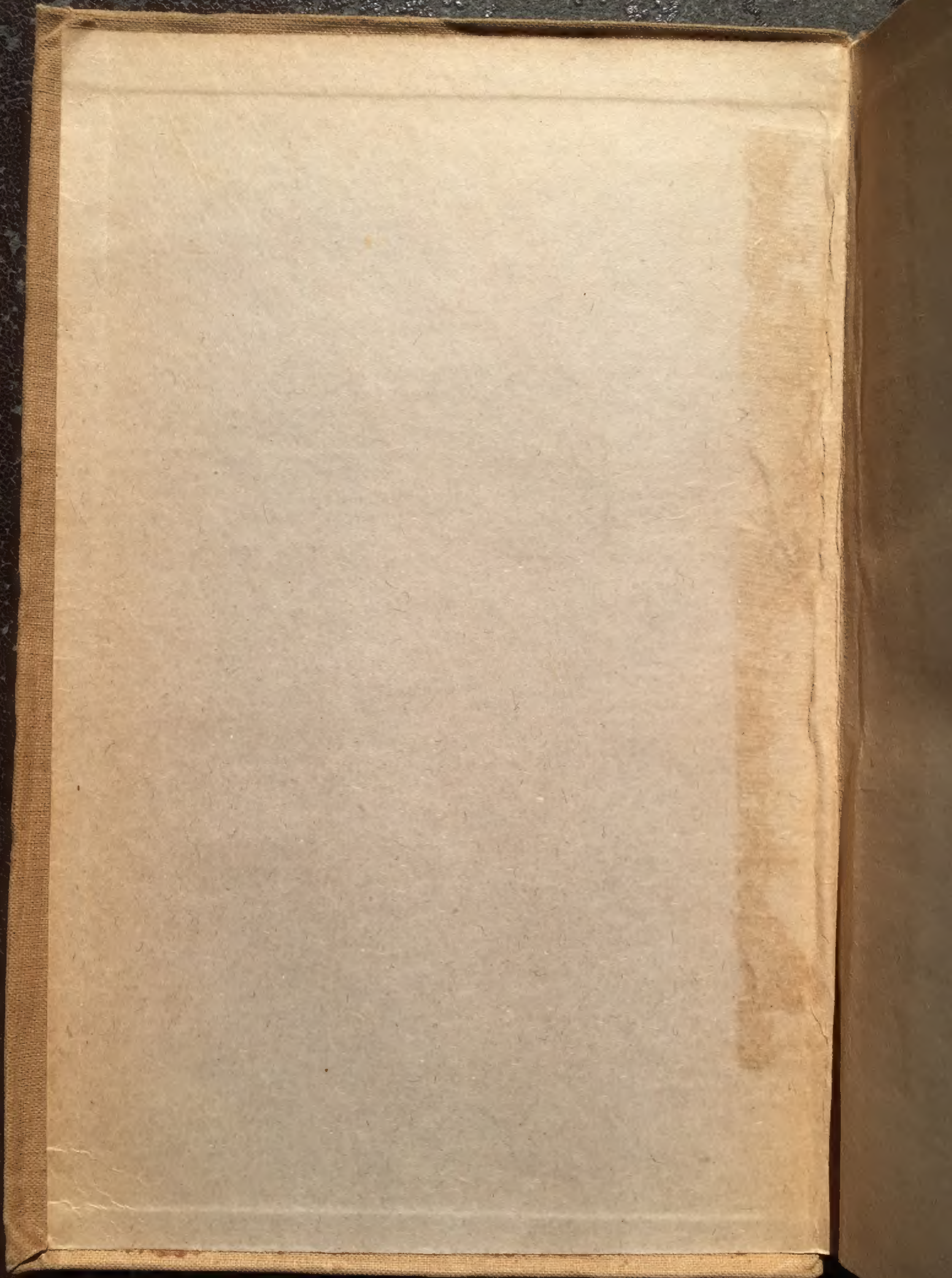
Проф. В. С. ОАДНКОВ

**КУРС
БИОЛОГИЧЕСКОЙ ХИМИИ**



ЛЕНИНГРАД

1935



В. С.
профессор Л. И. Мухоморов

Gaev

БИОЛОГИЧ

по
акад. Н.

ЛЕНИ

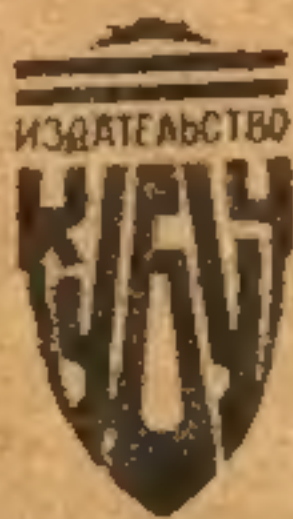
В. С. САД

профессор Ленинградского Государственного Университета им. А. С. Бубнова

Гавриш

КУРС БИОЛОГИЧЕСКОЙ ХИМИИ

под редакцией
акад. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО



ЛЕНИНГРАД
1935

Книга дает широкий охват современных достижений в области химии жизнедеятельных явлений в природе, т. е. как в биосфере в ее целом, так и внутри животных и растительных организмов.

Опираясь на свойства атомов и на энергетику излучений, на феномены радиоактивности химических элементов, выдвигается новая ведущая отрасль биохимии, объединяющая в биохимической концепции целую систему естественных дисциплин; биогеохимия, созданная за последнее десятилетие в СССР школой академика В. И. Вернадского, впервые излагается в настоящей книге как общее введение в биохимию.

В других отделах „Курса биологической химии“ представлено современное развитие проблем иммунологии, физической химии протеинов, хилипидов, витаминов, гормонов и ферментативных процессов; наконец, современное состояние химии и биодинамики сахаридов и полисахаридов.

Книга снабжена многочисленными сносками на первоисточники, в особенности в области английской и американской научной литературы по биохимии.

Книга дает, кроме того, принципы исследовательских методов, особенно в области белковых веществ, а также содержит указания на производственные оформления биохимических процессов в тех областях промышленности, где находят применение в качестве сырья белки, жиры и углеводы.

Книга предназначена для студентов вузов и вузов, аспирантов научно-исследовательских институтов, научных работников и технорук в области пищевой, кожевенной, бродильной и агротехнической промышленности, а также для натуралистов, биологов, врачей-клиницистов физиологов, бактериологов и агрохимиков.

к книге В. С. Садикова „Курс биологической химии“.

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать	По чьему недо- смотре
76	19 сн.	голубя	морской свинки	автор
77	таблица 17.	мышца гвинейского голубя	мышца морской свинки	"
114	5 сн.	HON	HOH	корр.
165	14 св.	Дунп'у	Dunn'y	техн. ред.
187	2 сн.	В нижней формуле должна быть вертикальная линия между H ₂ C и HN.		типогр.
189	16 св.	В формуле п. с) (правая часть) должна быть верти- кальная линия между CH ₂ и CH ₂ .		"
192	формула	п. 3. Синтез Рутан'а, вместо напечатанного		редакт.
207	24 сн.	NH ₃	NH ₂	автор
233	17 "	В средней формуле между CH ₃ и C должна быть горизонтальная двойная линейка.		типогр.
243	8—9 св.	кальция	аммония	автор
270	15 сн.	O—P	O=P	типогр.
275	13 св.	a ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	"
277	заголовок таблицы 36	Бел ровяной	Белки кровяной	"
280	4 сн.	CO—OCH ₃	CO—OC ₂ H ₅	автор
281	19 "	OOH	COOH	типогр.
284	10 "	CN	CH	корр.
296		В формуле гуанина следует переместить, линейку, чтобы ею соединить CO с C.		типогр.
303	9 св.	p-кеторибозофосфорная	d-кеторибозофосфорная	корр.
308	18 "	аденозин	аденин	автор
315	5 сн.	H ₂ OH	CH ₂ OH	корр.
315	6—7 сн.			автор
341	2—3 св.	Br 	Br C	типогр.
366	1 сн.	(1031)	(1931)	корр.
371	6 "	B 12	B 1 z	"
373	4 "	сциллаовая, (формалин)	салициловая, (формалин)	типогр.

ПРЕДИСЛОВИЕ.

Предлагаемая широкому кругу учащихся и читателей книга профессора В. С. Садикова представляет оригинальный, весьма ценный и высокополезный труд ученого, много лет посвятившего себя теоретическому и экспериментальному изучению химии белковых веществ, т. е. того субстрата, который по своей химической природе так близок к протоплазме живой клетки. Мы не можем теперь утверждать на основании современного состояния науки и динамического понимания жизненного процесса, что в создании и проявлениях живого вещества принимают деятельное участие только органогенные элементы, каковыми являются углерод, водород, кислород, азот, фосфор и отчасти сера, так как более и более убеждаемся в том, что и неорганические атомы, входя иногда даже в ничтожно малых количествах в состав металлоорганических комплексов, принимают участие в создании биоорганического вещества.

Значение и развитие органической химии для решений важнейшей проблемы, — что такое живая материя, — огромно, и я желал, чтобы курс биологической химии автора, изучившего и использовавшего обильную литературу в этой области, имеющий характер энциклопедии химии жизненных процессов, привлек к себе внимание нарастающего поколения молодых ученых-химиков, которые приняли бы участие в научной работе развития наших знаний о химической и физической природе белковых тел. В этой области, думается мне, открывается широкое поле, например, и для исследований по гетерогенному катализу в коллоидных растворах и для изучения синтетических реакций, протекающих в коллоидальных средах.

Электрическое напряжение и электродвижущие силы, возникающие от контакта белковых комплексов и продуктов их распада с поверхностью животных тканей, обращают на себя самое серьезное внимание; они не могут не играть важной роли в динамике белкового вещества, являющейся одним из существенных факторов, обуславливающих возникновение жизненных процессов в клеточных ячейках организма. Отсюда следует, какое большое значение для понимания химизма живого вещества имеет совокупность сведений наших из обширной области органической химии, где нет препятствий для дальнейшего ее развития, и где, по смелой мысли известного французского химика Вюрца, „все возможно“.

Химия так тесно примыкает к современным завоеваниям экспериментальной биологии, что теперь уже можно думать и говорить о той аналогии, которая проявляет себя в строении

хромозомных нитей (цепочек) и в строении высокомолекулярных органических соединений. Расположенные на этих нитях отдельными узелками скопления почти бесконечно-малых масс материи, величина которых приближается к молекулярному весу наиболее сложных соединений, — каучук, клетчатка, полипептиды, — уподобляются химическим молекулам, где функциональные особенности всех их частей или отрезков, сливаясь воедино, характеризуют интегрально выраженные химические и физические свойства индивидуального вещества. Так и биологические гены, являясь звеньями хромозомной цепочки, как это и следует из современного развития экспериментальной биологии, представляют собой носителей характерных функций, отражающих себя в эмбриональном развитии организма и в взрослом его состоянии. Биология подошла, несомненно, к той грани, которая ближе и ближе сливается с химическими воззрениями о строении вещества. Настало время, когда представители этой науки в учении о генах могут поднимать уже вопрос о „наследственных молекулах“.

Мы видим, насколько все это животрепещущие вопросы, как увлекательны они и для экспериментальной работы над живым и мертвым белковым материалом.

Научная разработка указанных задач и проблем несколько не ниже по значимости и ценности своей экспериментальных исследований и теоретических работ о природе ядра атома, распаде ядер в радиоактивных процессах, а также стремлений мощными физическими силами нарушить необычайно устойчивое и прочное состояние атомного ядра.

Академик Н. Зелинский.

12 февраля 1935 г.

ОТ АВТОРА.

Курс биологической химии представляет собою попытку систематизации ряда отраслей естествознания, группирующихся около проблемы жизни в ее биологических, физиологических, биохимических, биофизических и биогеохимических аспектах. Охватывая большое разнообразие идей и проблем, фактов и гипотез, концепций и воззрений, принципов и методов исследования в области жизненных явлений, книга имеет характер энциклопедии химии жизни. Система изложения огромного фактического материала согласована с теми новыми направлениями в области биохимии, которые сообщают ей значение ведущей отрасли естествознания. Особое отражение получили: 1) физика и химия атомов, как составляющих отдельностей живого вещества в связи с миграцией и селекцией изотопов в организмах, а также в связи с явлениями катализа и значения ультраминимальных доз действующих масс в биохимическом процессе; 2) значение лучистой энергии в процессах жизни в связи с явлениями радиоактивного распада химических элементов, в связи с электрическими, лучистыми свойствами материи, как субстрата жизненных проявлений; 3) значение воды в построении и в функциях жизнедеятельного субстрата в связи с физико-биохимическими свойствами белков и с коллоидными состояниями и превращениями биоорганического субстрата организмов; 4) динамичность, неопределенность, крайняя неустойчивость, но в то же время самопроизвольная структурная и функциональная обратимость жизненного субстрата в связи со стремлением дать понимание нативного состояния живого вещества, как производного от энергетики атома и динамики химических взаимодействий сложнейших биоорганических соединений.

В настоящей книге впервые в мировой литературе представлена обработка биогеохимического материала с точки зрения попытки охвата биохимических явлений в биосфере и в применении к проблемам биологической химии не только, как науки о химизме жизненного процесса в отдельных организмах, но и в большей мере, как науки о химии биосферы. Весьма рельефно выступает в настоящей книге биоорганическое направление, т. е. изучение жизненного субстрата не только как носителя биохимических реакций, но и как суммы органических соединений, характеризующихся крайней сложностью строения и многообразием структурных превращений. Структурная биохимия теснейшим образом соприкасается, с одной стороны, с биоорганическими синтезами компонентов субстрата и, с другой стороны, с биодинамическими соотношениями структурно-специфических энзимодействий.

В области белковых веществ автором предложена оригинальная, т. е. самостоятельная, не почерпнутая из литературных первоисточников трактовка ■ интерпретация наличных данных: а) приведено новое определение белка, как системы-процесса-стадии; б) разработана новая классификация ■ новое обозначение аминокислот, пептидов, циклопептидов и белков; с) указаны возможности наличия многочисленных пептидных связей в строении белка; д) оформлена новейшая методика исследования строения белков.

При изложении биоорганической химии липидов обращено внимание на значение неопределенных состояний для осуществления биодинамических проявлений живого вещества; указаны химикогенетические соотношения строения в области стеролов, гормонов и витаминов.

Структурные взаимоотношения в области глюкоидов, вскрытые работами Haworth, Bridel и др., должны были быть представлены с надлежащими подробностями, имея ■ виду исключительное значение глюкоидов ■ их форм изомерии для понимания интимнейших явлений в области иммунологии и межуточного обмена, а также для понимания преобразования глюкоидов в белковые вещества, в ароматические производные и, наконец, для интерпретации реакций в области энзиматических распадов ■ синтезов.

В настоящей книге имеется еще одна особенность — это прикладное, техническое, производственное распространение биохимических процессов ■ применение биохимических субстратов для промышленных назначений. Самая углубленная теоретическая трактовка научного материала должна быть тесно сплетена с углубленной практической утилизацией. Изучение отдельных биохимических процессов, дающее нам новые возможности проникновения ■ понимание явлений жизни во всей ее совокупности, только претворяясь ■ практические преобразования, дает нам изведывание глубины постижения, ибо практика раздвигает границы единообразия, переключая единичные наблюдения и эксперименты в великое многообразие мельчайших отклонений при производственных, промышленных повторениях воспроизводимого явления.

В книге указаны промышленные перспективы в области биогеохимии, обработки белков, жиров, глюкоидов и охраны пищевых средств, в области витаминологии и гормонологии, в области технологии бродильных процессов, а также ■ области пищевой промышленности, так тесно связанной с биохимией как по сырью, так и по способам его переработки. Особенно поставлено на вид большое значение энзимов и микробиологических факторов при изучении изменений субстрата и отдельных биоорганических соединений.

Книга по замыслу автора, должна отвечать широкой потребности целого ряда естествоведов-специалистов и служить не только информацией современного уровня достижений ■ различных областях биохимии, но и дать некоторые исследовательские перспективы, а также практическую проблематику в области утилитарного применения биохимических процессов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	1
--------------------	---

Первая глава.

1. Общие свойства живого вещества	8
2. Элементарный химический состав организмов	10
3. Декадная таблица и классификация химических элементов	12
4. Органогены	15
5. Элементы золы	18
6. Металлы	20
7. Реже встречающиеся элементы	27
Методы ультраанализа	29
8. Радиоактивные элементы	31
Свойства радиоактивных элементов	34
Радиоактивность калия	35
9. Проблема изотопии	37
10. Процессы концентрирования и рассеивания элементов в организме и в биосфере	40
11. Миграция элементов	42
12. Геохимическая энергия	46
13. Геохимические константы и химическая дифференцировка видов	48
14. Основные положения биогеохимии	49
15. Дисимметрическая ориентация живого вещества	50
16. Биологические излучения	52
17. Биолюминесценция	55
18. Миграция углерода и течение геологического времени. Причина вымирания видов	57
19. Эры жизни	59
20. Причины перманентности жизни	62
21. Практические задачи в области биогеохимии	67

Литература:

1. Биогеохимия	71
2. Общая биохимия	71
3. Океанология	72
4. Радиоактивность	72

Вторая глава.

1. Биоорганический субстрат и состояние воды в организмах	73
Пленочная вода	78
Желирование коллоидов	79
2. Физическая химия протеинов	81
Лиотропные ряды	82
Ионизационные состояния протеинов	83
Растворимость протеинов и теория цвиттерионов	86
3. Биоорганический состав живого вещества	88
4. Биодинамические факторы (энзимы и катализаторы)	90
5. Сущность биохимических превращений	92
6. Разновесие между процессами распада и синтеза	94

7. Преобладающее значение белковых веществ	95
8. Ангидридное растворение белков	97
9. Определение понятия белка	98
10. Денатурация белков	102
11. Элементарный состав и молекулярный вес протеинов	109
12. Качественные реакции на протеины	113
13. Биологические реакции	117
Серодиагностика вида	120
Аллергия	120
Криптотоксины	121
14. Специфичность иммунореакций и их воспроизводимость	122

Литература:

1. Общая биохимия	125
2. Физическая химия протеинов	125
3. Состояние воды в коллоидах и в организмах	126
4. Химия белка	126
5. Иммунохимия	126

Третья глава.

1. Гидролитическое расщепление белковых веществ	127
2. Расщепление белков кислотами, щелочами и ферментами	128
3. Продукты расщепления	129
4. Перечень главнейших аминокислот	131
5. Общие свойства аминокислот	144
Рацемизация аминокислот	145
6. Производные аминокислот	150
А. Дериваты аминокислот по карбоксилу	150
В. Дериваты аминокислот по аминогруппе	152
7. Главнейшие реакции аминокислот	157
8. Принципы количественного учета аминокислот	158
9. Новейшая методика определения аминокислот	160
Принцип циклопептидного анализа белка	168
10. Синтетическое получение аминокислот	172
Синтезы моноаминокислот	176
" дикарбоновых моноаминокислот	181
" базических аминокислот	182
" ароматически замещенных аминокислот	184
" иминокислот	188
" серусодержащих аминокислот	189
" имидазольных аминокислот	191
" аминокислотных биодериватов	194
Первичные синтезы аминокислот	199

Литература:

1. Методы исследования аминокислот	203
2. Синтезы аминокислот	204

Четвертая глава.

1. Пептиды и их свойства	205
Связи в белковой молекуле	206
Пептиды	207
2. Общие способы синтеза пептидов	211
3. Синтетические и натуральные полипептиды	212
4. Отношение синтетических и натуральных полипептидов к ферментам	213
5. Диоксопиперазины и циклополипептиды	216
Дериваты пептинов	218
Выделение пептонов из белков	220
6. Классификация протидов	222
7. Теория строения белковой мицеллы	224
Продукты ангидридного расщепления белков	227
Раскрытие пептинового кольца энзимами	230
8. Происхождение аминокислот и белков у растений	231

9. Полноценные и неполноценные белки	235
10. Протеиноиды	236
11. Химия коллагена	237
Рентгенографическое исследование белков	239
Кожевенное производство	241
12. Химия кератина	242
Цистин	243
Глутатион	248
13. Биохимия мышечной ткани (мяса)	252

Литература:

1. Химия белков	259
2. Химия мышцы	259
3. Мышечные протеины	259
4. Обработка животного сырья	260
5. Кожевенное производство	260

Пятая глава.

1. Пептическое и триптическое расщепление протеинов	261
2. Альбумозы, пептоны и кирины. Фосфопептон	268
Фосфопептиды	270
3. Классификация протеидов	271
4. Хромопротеиды	272
Белки крови	276
5. Химия гематина	279
6. Порфирины и их свойства	282
Синтезы порфиринов	286
Регенерация кровяного белка	288
7. Строение хлорофила и теория фотосинтеза	289
Теория фотосинтеза	290
8. Нуклеопротиды	293
9. Пурины и пиримидины. Синтез пиримидина. Разделение пуринов и пиримидинов. Нуклеозиды	295
Пиримидиновое кольцо	298
Синтезы пиримидинов	299
Разделение пуринов и пиримидинов	301
Реакции на пиримидины	301
" " пурины	302
Нуклеозиды	302
Нуклеотиды	305
Строение нуклеиновых кислот	306
10. Пуриновые ферменты	307
11. Утилизация дрожжей	309
12. Метилирование и деметилирование в животном организме	310
13. Глюкопротеиды	314
14. Липопротеиды	318
15. Химия казеина и сыроварение	319
16. Изменчивость протеинов	322

Литература:

1. Протеиды	323
2. Биохимия растений	324
3. Свойства казеина	324

Шестая глава.

1. Биодериваты аминокислот и протеинов	325
2. Окисление аминокислот на угле	326
3. Отношение протеинов к аминокислотам и микробным ферментам	327
4. Различные способы биодинамического разложения аминокислот	329
а) гидролитическое дезаминирование	330
б) редуцтивное "	330
в) окислительное "	330
г) δ-аминовалериановая кислота	331

е) дегидрогенизационное дезаминирование	331
ф) декарбоксилирование аминокислот	331
g) дезаминирование аминов	331
h) " с образованием муравьиной кислоты и алкоголя	332
i) декарбоксилирование диаминокислот	332
к) дезаминирование аминов	332
l) одновременное оксидоредукция и дезаминирование	332
5. Продукты окислительного и редукивного превращения аминокислот в организме	333
6. Биодериваты тирозина	334
Гомогентизиновая кислота	335
Адреналин	336
Тироксин	338
7. Биодериваты триптофана	339
Кинуреновая кислота	339
Индиго	342
8. Биодериваты гистидина	343
9. Гуанидиновые производные и мочевины	345
Жабьи яды	347
Превращение гистидина в аргинин	348
Производные гистидина и аргинина	349
Мочевина	349
10. Бетаины	352
11. Происхождение гетероциклов из базических аминокислот	356
12. Пироловые биодериваты	358
13. Пиридиновые биодериваты	359
14. Пиперидиновые алкалоиды	361
15. Хинолиновые алкалоиды	362
Нефтяные алкалоиды	364
16. Охрана пищевых средств	365
I. Стерилизация при помощи высокой температуры	366
II. Консервирование при помощи холода	367
III. Стерилизация при помощи облучения	369
IV. Консервирование при помощи высушивания	370
V. " " " газов	371
VI. " " " помощи соли и сахара	371
VII. Антисептизация	373
Копчение	374
Противомикробное действие металлов	375
VIII. Биологические способы консервирования	376
Консервные изделия из беспозвоночных морских животных	378
17. Утилизация животных белковых отходов	378
18. Растительные белковые отходы	380

Литература:

1. Биодинамические процессы	381
2. Алкалоиды	381
3. Химия пищевых средств	381

Седьмая глава.

1. Липиды, их характеристика и классификация	382
Жирные кислоты	383
Антилепрозные вещества	385
Жирные спирты	385
2. Предельные жирные кислоты	386
3. Непредельные " "	389
4. Липидные алкоголи	393
Циклические кетоны	395
5. Углеводороды	396
Печеночные масла	398
Происхождение битумов угля и нефти	399
Окисление углеводородов и жирные кислоты	400
6. Жиры и масла	400
Китовый жир	402

VIII

Жиры насекомых и черепахи	402
Эстолиды	402
Влияние климата на неопредельность жиров	402
7. Аналитическая характеристика жиров	404
Жировые константы	404
8. Изменение жиров при хранении	
Прогорькание жиров	406
9. Жирообразование	408
10. Липолитические энзимы и ингибиторы (запретители)	410
Биодинамические превращения липидов в легких и в печени	414
11. Выделение и очистка жиров	414
Дезодорация жиров	416
12. Гидрогенизация или отверждение масел	417
Каталитические реакции	419
13. Сущность каталитических явлений	421
Теория активности центров	426
Отверждение жиров	427
14. Жировые эмульсии	429
15. Маргаринное производство	430
Ароматизация маргарина. Диацил	
Литература:	
1. Химия жиров	431
2. Каталитические процессы	431
3. Теория эмульгирования	432
4. Производство маргарина	432

Восьмая глава.

1. Фосфатиды (лецитины и кефалины). Их строение, свойства и биодинамические функции	433
Фосфатидные кислоты	433
Изолирование фосфатидов	434
Строение лецитинов	435
Лизоцитины	436
Змеиные яды	437
Лецитиновые энзимы	438
Превращение жиров в глюкоиды	438
2. Сфингомиэлины. Протагон	430
3. Цереброзиды. Цереброн	441
4. Керазин и нервон	442
5. Цереброновая и нервоновая кислоты, их разделение, свойства и строение	443
6. Техническое получение лецитина	444
7. Стероиды, их физические и динамические свойства	445
8. Цветные реакции на стеролы	446
9. Строение стеролов	448
10. Превращение холестерина в холестерин	451
Желчные кислоты	452
11. Строение желчных кислот	452
Апохолестерин	459
Желчные вещества различных животных	459
Желчь	461
12. Гормоны	461
Инсулин	463
Гормоны печени	465
мозгового придатка	466
13. Половые гормоны	467
Скелетное построение половых гормонов	469
Прегнандиол	470
Млекогонные гормоны	470
Плацентарные гормоны	471
Гормоны желтого тела	472
Канцерогенные вещества	472
14. Лизототерия	

15. Ауксины	474
16. Эргостеролы и их превращение в витамины D (кальциферол)	475
Классификация эргостеролов	475
Свойства дрожжевых стеролов	475
" изомеров эргостерола	476
17. Облучение стеролов	476
Характеристика провитаминов D	477
Гипервитаминоз D	478
18. Витамины и витастеролы	479
19. Каротиноиды	481
20. Каротин и его отношение к витамину A	483
Строение каротина	484
21. Витамин A	485
Синтез пергидривитамина A	487
Активность витамина A	488
22. Витамин B	488
23. Витамин C, аскорбиновая или антискорбутная кислота	489
Строение аскорбиновой кислоты	490
Синтез аскорбиновой кислоты по Reichstein'y	491
Определение аскорбиновой кислоты	492
Биологические функции аскорбиновой кислоты	492
Редуктоны	493
24. Промышленное изготовление витаминов	494
25. Практические задачи витаминологии	497
26. Минерально-органические комплексы	498
27. Витамины и гормоны как биодинамические факторы	500
Литература	501
1. Фосфатиды	501
2. Стероиды и витамин D	501
3. Гормоны	501
4. Витамины	501
5. Получение витаминных концентратов	501

Девятая глава.

1. Классификация глюкозидов	502
Строение оз	503
Голозиды	504
2. Физические свойства оз	504
Ротация оз	505
3. Качественные реакции на глюкозиды	505
4. Химическая характеристика оз	508
5. Переходы от альбоз к кетозам и от одной конфигурации к другой	511
6. Озоалкоголи и озоокислоты (озитолы и озакиды)	513
Уроновые кислоты	515
Образование имидазола из фруктозы	518
7. Различные формы изомерии оз	518
8. Циклическое строение моноз	521
9. Стабильные и не стабильные формы	523
Строение маннозы	525
Строение галактозы	526
Строение фруктозы	527
Строение арабинозы	529
Строение ксилозы	531
10. Циклические формы глюкозидов	532
11. Дериваты глюкозы	534
12. Гетерозиды (глюкозиды)	536
Бензоглюкозиды	536
Цианглюкозиды	537
Тиокарбимидоглюкозиды	538
Глюкоалкалоиды	539
Полициклические глюкозиды	540
Терпен-глюкозиды	541

13. Глюкозидные энзимы	541
14. Биологическое преобразование глюкозы в циклические соединения	542
15. Циклозы	543
16. Голозиды	546
Трегалозный тип	546
Мальтозный тип	547
Амилозный тип	550
Ангидрозный тип	550
Литература:	
Химия глюкоидов	550

Десятая глава.

1. Химия целлюлозы	551
2. Осахаривание древесины и получение спирта	555
3. Биодинамическое превращение целлюлозы	556
4. Брожение целлюлозы	558
Образование гумуса	559
5. Био-геологические превращения растительных остатков	561
6. Крахмал и его биохимические превращения	562
Глюкоген	565
7. Амилазы	567
8. Декстрины	568
9. Пектины и пектиновые вещества	570
10. Биодинамические превращения глюкозы	571
11. Гексоловые ферментации	572
Глюконовая кислота	573
12. Взаимоотношение между лимонной и глюконовой ферментациями	574
Лимонная кислота	575
13. Глюкуроновая кислота	576
14. Пентоловые ферментации	576
15. Биологические превращения глицерала	577
16. Метилглиоксаль и пирувиновая кислота	578
17. Молочная кислота и метилглиоксаль	579
18. Триоловые ферментации	580
19. Фосфорилирование глюкозы	581
20. Мышечное дыхание	582
21. Отношение глюкозы к тканевым энзимам	582
22. Алкогольное брожение	583
23. Превращения пирувиновой кислоты	585
24. Ацетоуксусная кислота	585
25. Превращения янтарной кислоты	586
26. Ацетоин	587
27. Фурановые и пироновые производные	587
Лутеиновая кислота	588
Цитронин	588
28. Многообразие продуктов брожения глюкозы	588
Глицерол	589
Ацетон	589
Молочная кислота	590
29. Глюцигенез	591
Восприимчивость сахаридов к ферментации	592
30. Энзимное разложение продуктов брожения	594
31. Движущие силы множественных энзимодействий	596
32. Химическое воспроизведение продуктов ферментации	598
33. Первичный синтез глюкоидов	600
34. Промышленные ферментации глюкоидов	601
35. Клейковина или клебер	602
Аминокислотный состав глютелина	603
36. Пекарные свойства пшеничной муки	603
Заводское хлебопечение	604
Содержание белка в русских пшеницах и их хлебопекарные свойства	604

37. Энзимы муки и панификация	605
38. Винокурение	606
Утилизация отходов сахароварения	607
39. Сущность энзимодействия	607
40. Множественность энзимов	610
41. Специфичность энзимодействий	611
42. Энзимосинтез	613
43. Химическая природа энзимной субстанции	614
44. Классификация энзимодействий	616
45. Проблемы энзимохимии	619

Литература:

1. Химия энзимов	622
2. Технические ферментации	622
3. Методы исследования продуктов ферментации	622
4. Общая микробиология	622

Послесловие. Биохимия, как химия биосферы	623
Дополнительная литература	627
Указатель предметов	629

Phenomenon	
1. General properties of a	
2. Elementary chemical co	
3. Decadal table and class	
4. Organogens	
5. Ash elements	
6. Metals	
7. Elements that occur mor	
Methods of ultra-analy	
8. Radioactive elements . .	
Properties of the radio	
Radioactivity of potass	
9. Isotopy problem	
10. Processes of element co	
in the biosphere . . .	
11. Migration of elements .	
12. Geochemical energy . .	
13. The geochemical constan	
14. The principal states of	
15. Dissimetric orientation	
16. The biological radiation	
17. Bioluminescence . . .	
18. Carbon migration during	
19. Life era	
20. Causes of life permanen	
21. Practical problems in the	

Literature:

1. Biogeochemis	
2. General bioch	
3. Oceanology .	
4. Radioactivity	

1. Biorganic substrate and th	
Film water	
Gelatination of colloids	
2. Physical chemistry of protei	
Liotropic series	
Solubility of proteins and	
Biorganic composition of liv	
Dynamic factors of biochemic	
The nature of biochemical	
The balance between	

TABLE OF CONTENTS

Prolegomenon	1
------------------------	---

Chapter I.

1. General properties of a live substance	8
2. Elementary chemical compound of organisms	10
3. Decadal table and classification of chemical elements	12
4. Organogens	15
5. Ash elements	16
6. Metals	20
7. Elements that occur more seldom	27
Methods of ultra-analysis	29
8. Radioactive elements	31
Properties of the radioactive elements	34
Radioactivity of potassium	35
9. Isotopy problem	37
10. Processes of element concentration and dissipation in the organism and in the biosphere	40
11. Migration of elements	42
12. Geochemical energy	46
13. The geochemical constants and the chemical differentiation of species	48
14. The principal states of biogeochemistry	49
15. Dissimetric orientation of the live substance	50
16. The biological radiation	52
17. Bioluminescence	55
18. Carbon migration during the geologic time. Causes of species dying out	57
19. Life era	59
20. Causes of life permanence	62
21. Practical problems in the domain of biogeochemistry	67

Literature:

1. Biogeochemistry	71
2. General biochemistry	71
3. Oceanology	72
4. Radioactivity	72

Chapter II.

1. Bioorganic substrate and the water condition in the organisms	73
Film water	78
Gelatination of colloids	79
2. Physical chemistry of proteins	81
Liotropic series	82
Ionization conditions of proteins	83
Solubility of proteins and the theory of zwitterions	86
3. Bioorganic composition of live substance	88
4. Biodynamic factors (enzymes and catalysators)	90
5. The nature of biochemical conversions	92
6. The balance between the processes of decomposition and synthesis	94

7. The dominant signification of protein substances	95
8. Anhydrous solution of proteins	97
9. Determination of the conception "protein"	98
10. Protein denaturation	102
11. Elementary composition and molecular weight of proteins	109
12. Qualitative reactions on proteins	113
13. Biological reactions	117
Serodiagnostics of the species	120
Allergy	120
Cryptotoxins	121
14. Specificness of immunoreactions and their reproductivity	122
Literature:	
1. General biochemistry	125
2. Physical chemistry of proteins	125
3. The water condition in colloids and organisms	126
4. Protein chemistry	126
5. Immunochemistry	126

Chapter III.

1. Hydrolytic splitting of protein substances	127
2. Splitting of proteins by acids alkalis and ferments	128
3. Splitting products	129
4. List of principal amino-acids	131
5. General properties of amino-acids	144
Racemization of amino-acids	145
6. Derivatives of amino-acids	150
A. Carboxyl derivatives of amino-acids	150
B. Amino group derivatives of amino-acids	152
7. Principal reaction of amino-acids	157
8. Principles of quantitative amino-acid registration	158
9. Newest methodic of amino-acid determination	160
The principle of cyclopeptide protein analysis	168
10. Synthetic preparation of amino-acids	172
Synthesis of monoamino-acids	176
Synthesis of dicarbonic monoamino-acids	181
Synthesis of basic amino-acids	182
Synthesis of aromatic substituted amino-acids	184
Synthesis of imino-acids	188
Synthesis of sulfur containing amino-acids	189
Synthesis of imidazole amino-acids	191
Synthesis of amino acid bioderivatives	192
Primary amino acid synthesis	199
Literature:	
1. Analytical methods for amino acids	203
2. Synthesis of amino acids	204

Chapter IV.

1. Peptides and their properties	205
Connection in the protein molecule	205
Peptides	207
2. General methods of the peptide synthesis	211
3. Synthetic and natural polypeptides	212
4. Relation of synthetic and natural polypeptides to ferments	213
5. Dioxopiperazines and cyclopolypeptides	216
Peptide derivatives	218
Isolation of peptones from protein	220
6. Classification of protides	222
7. Structure theory of protein mycel	224
Products of anhydride protein splitting	227
Opening of the peptine ring by enzymes	230

95	8. Origin of amino acids and proteins in plants	231
97	9. Complete and incomplete proteins	235
98	10. Proteinoides	236
102	11. Collagen chemistry	237
109	Roentgenographic protein analysis	239
113	Leather manufacture	241
117	12. Keratine chemistry	242
120	Cystine	243
120	Glutathione	248
121	13. Biochemistry of muscle tissue (meat)	252
122		

Literature:

125	1. Protein chemistry	259
125	2. Muscle chemistry	259
126	3. Muscle proteins	259
126	4. Elaboration of animal raw material	260
126	5. Leather manufacture	260

Chapter V.

127	1. Peptic and tryptic protein splitting	261
128	2. Albumoses, peptones and kyrines. Phosphopeptone	268
129	Phosphopeptides	270
131	3. Classification of proteides	271
144	4. Chromoproteides	272
145	Blood proteins	276
150	5. Gematine chemistry	279
150	6. Porphyrins and their properties	282
152	Porphyrin synthesis	286
157	Regeneration of blood protein	288
158	7. Chromophyll structure and the photosynthesis theory	289
160	Photosynthesis theory	290
168	8. Nucleoprotides	293
172	9. Purines and pyrimidines. Pyrimidine synthesis. Separation of purines	295
176	and pyrimidines. Nucleosides	298
181	Pyrimidine ring	299
182	Pyrimidine synthesis	301
184	Separation of purines and pyrimidines	301
188	Reactions on pyrimidines	302
189	Reactions on purines	302
191	Nucleosides	305
192	Nucleotides	306
199	Nucleic acid structure	307
203	10. Purine enzymes	309
204	11. Yeast utilization	310
	12. Methylation and demethylation in the animal body	314
	13. Glucoproteides	318
	14. Lipoproteides	319
	15. Chemistry of casein and cheese making	322
	16. Protein variability	

Literature:

205	1. Proteides	323
205	2. Biochemistry of plants	324
207	3. Casein properties	324

Chapter VI.

212	1. Bioderivatives of amino acids and proteins	325
213	2. Oxydation of amino acids on coal	326
216	3. Relation of proteins and amino acids to microbic ferments	327
218	4. Different methods of biodynamic amino acid decomposition	329
220	a) hydrolytic desamination	330
222	b) reductive desamination	330
224		
227		
230		

c) oxydative desamination	330
d) α -amino-valerianic acid	331
e) dehydrogenizing desamination	331
f) decarboxylation of amino acids	331
g) amine desamination	331
h) desamination with formation of formic acid and alcohol	332
i) decarboxylation of diamino acids	332
k) desamination of amines	332
l) simultaneous oxydoreduction and desamination	332
5. Products of oxydative and reductive conversion of amino acids in the organism	333
6. Bioderivatives of tyrosine	334
Homogentisic acid	335
Adrenalin	336
Tyroxine	338
7. Bioderivatives of tryptophane	339
Kinurenic acid	339
Indigo	342
8. Bioderivatives of histidine	343
9. Guanidine derivatives and urea	345
Toad toxins	347
Conversion of histidine into arginine	348
Derivatives of histidine and arginine	348
Urea	349
10. Betaines	352
11. Origin of hytherocycles from basic amino acids	356
12. Pyrrolic acid	358
13. Pyridine bioderivatives	359
14. Piperidine alkaloids	361
15. Chinoline alkaloids	362
Oil alkaloids	364
16. Foodstuff preservation	365
I. Sterilisation by means of high temperature	366
II. Conservation by cold	367
III. Sterilisation by means of irradiation	369
IV. Conservation by drying	370
V. Conservation by means of gas	371
VI. Conservation by means of salt and sugar	371
VII. Antiseptization	373
Smoking	374
Antimicrobe action of metals	375
VIII. Biological methods of conservation	376
IX. Preserved foodstuffs from invertebrale sea animals	378
17. Utilization of animal protein wastes	378
18. Vegetable protein wastes	380
Literature:	
1. Biodynamic processes	381
2. Alkaloids	381
3. Foodstuff chemistry	381

Chapter VII.

1. Lipides, their characteristic and classification	382
Fatty acids	383
Antileptic substance	385
Fatty alcohols	385
2. Saturated fatty acids	386
3. Unsaturated fatty acids	389
4. Lipide alcohols	393
Cyclic ketones	395
5. Hydrocarbons	396
Liver oils	398
Origin of bitums, coal and oil	399
Oxydation of hydrocarbons into fatty acids	400

330	6. Fats and oils	400
331	Whale fat	402
331	Fats of insects and tortoise	402
331	Influence of climate upon the illimitedness of fats	402
332	7. Analytical characteristic of fats	404
332	Fat constants	404
332	8. Fat changes during storage	405
332	Rancidity of fats	406
	9. Fat formation	408
333	10. Lipolytic enzymes and inhibitors	410
334	Biodynamic conversion of lipides in the pulmons and in the liver	414
335	11. Isolation and clarification of fats	414
336	Desodoration of fats	416
338	12. Hydrogenation or hardening of oils	417
339	Catalytic reactions	419
339	13. The nature of catalytic phenomen	421
342	Theory of centre activity	426
343	Hardening of fats	427
345	14. Fatty emulsions	429
347	15. Margarine industry	430
348	Margarine aromatization Diacethyl	
348	Literature:	
349	1. Fat chemistry	431
352	2. Catalytic processes	431
356	3. Theory of emulsifying	432
358	4. Margarine manufacture	432

Chapter VIII.

365	1. Phosphatides (lecithin and cephalin), their structure, properties and bio-	433
366	dynamic functions	433
367	Phosphatide acids	434
369	Phosphatide isolation	435
370	Lecithin structure	436
371	Lysocithin	437
371	Snake toxins	438
373	Lecithin enzymes	438
374	Conversion of fats into glucides	440
375	2. Sphingomyelins. Protagon	441
376	3. Cerebrosides. Cerebrone	442
378	4. Kerasin and nervon	443
378	5. Cerebronic and nervonic acids, their separation, properties and structure	444
380	6. Technic preparation of lecithin	445
	7. Sterols, their physical and dynamic properties	446
	8. Colorimetric reactions on sterols	448
381	9. Sterol structure	451
381	10. Conversion of cholesterol into cholic acid	452
381	Bile acids	452
	11. Structure of cholic acids	459
	Apocholic acid	459
	Bile substances of different animals	461
	Bile	461
382	12. Hormons	463
383	Insulin	465
385	Liver hormons	465
385	Hormons of cerebral appendage	466
386	13. Sexual hormons	467
389	Skeleton structure of sexual hormons	469
393	Pregnandiol	470
395	Lactigenic hormons	470
396	Placental hormons	471
398	Hormons of the yellow body	472
399	Cancerigenic substances	
400		

14. Lysatotherapy	472
15. Auxines	474
16. Ergosterols and their conversion into vitamin D (Calciferrol)	475
Ergosterol classification	475
Properties of yeast sterols	475
Properties of ergosterol isomers	476
17. Irradiation of sterols	476
Characteristic of the provitamin D	477
Hypervitaminosis D	478
18. Vitamins and vitasterols	479
19. Carotinoids	481
20. Carotine and its relation to vitamin A	483
Carotine structure	484
21. Vitamin A	485
Synthesis of perhydrovitamin A	487
Activity of vitamin A	488
22. Vitamin B	488
23. Vitamin C ascorbic or antiscorbutic acid	489
Structure of ascorbic acid	490
Synthesis of ascorbic acid	491
Detection of ascorbic acid	492
Biological functions of ascorbic acid	492
Reductons	493
24. Industrial preparation of vitamins	494
25. Practic problems of vitaminology	497
26. Mineral and organic complexes	498
27. Vitamins and hormones as biodynamic factors	500
Literature	501
1. Phosphatides	501
2. Sterols and vitamin D	501
3. Hormons	501
4. Witamins	501
5. Preparation of vitamin concentrates	501

Chapter IX.

1. Classification of glucides	502
Ose structure	503
Holosides	504
2. Physical properties of oses	504
Ose rotation	505
3. Qualitative reactions on glucides	505
4. Chemical carachteristic of oses	508
5. Transitions from aldoses to ketoses and from one configuration to another	511
6. Osoalcohols and osoacids (ositols and osacides)	513
Uronic acids	515
Formation of imidazol from fructose	518
7. Different forms of ose isomerism	518
8. Cyclic structure of monoses	521
9. Stable and unstable forms	523
Mannose structure	525
Galactose structure	526
Fructose structure	527
Arabinose structure	529
Xylose structure	531
10. Cyclic forms of glucides	532
11. Glucose derivatives	534
12. Hetherosides (glucosides)	536
Benzoglucosides	536
Cyanglucosides	537
Thiocarbimidoglucosides	538
Glucoalkoloids	539
Polycyclic glucosides	540
Terpene-glucosides	541

472	13. Glucoside enzymes	541
474	14. Biological conversion of glucose into cyclic compounds	542
475	15. Cycloses	543
475	16. Holosides	546
476	Trehalose type	546
476	Maltose type	546
477	Amylose type	550
478	Anhydrose type	550
479	Literature	
481	Glucide chemistry	550
483		
484		
485		
487		
488		
488		
489		
490		
491		
492		
492		
493		
494		
497		
498		
500		
501		
501		
501		
501		
501		
501		

Chapter X.

501	1. Cellulose chemistry	551
501	2. Saccharification of wood and preparation of alcohol	555
501	3. Biodynamic cellulose conversion	556
501	4. Cellulose fermentation	558
501	Humus formation	559
501	5. Biogeological conversion of vegetable remainders	561
501	6. Starch and its biochemical conversion	562
501	Glycogen	565
501	7. Amylases	565
501	8. Dextrins	567
501	9. Pectins and pectin substances	568
501	10. Biodynamic conversion of glucose	570
501	11. Hexolic fermentations	571
501	Gluconic acid	572
501	12. Relation between citric and gluconic fermentation	573
501	Citric acid	574
501	13. Glucuronic acid	575
501	14. Pentolic fermentation	576
501	15. Biological conversion of glycerol	576
501	16. Methylglyoxal and pyruvic acid	577
501	17. Lactic acid and methylglyoxyl	578
501	18. Triolic fermentations	578
501	19. Phosphorylation of glucose	580
501	20. Muscle respiration	581
501	21. Relation of glucose to tissue enzymes	582
501	22. Alcohol fermentation	582
501	23. Conversion of pyruvic acid	583
501	24. Acetoacetic acid	585
501	25. Conversion of succinic acid	585
501	26. Acetoin	586
501	27. Furanic and pyrronic derivatives	587
501	Luteinic acid	587
501	Citronine	588
501	28. Multiformity of glucose fermentation products	588
501	Glycerol	588
501	Acetone	589
501	Lactic acid	589
501	29. Glucigenesis	590
501	Susceptibility of saccharides to fermentation	591
501	30. Enzymic decomposition of fermentation products	592
501	31. Motive power of many enzyme actions	594
501	32. Chemical reproduction of fermentation products	596
501	33. Primary glucide synthesis	598
501	34. Industrial fermentation of glucides	600
501	35. Gluten	601
501	Amino-acid composition of glutelins	602
501	36. Baking properties of wheat flour	603
501	Factory breadbaking	603
501	Protein content in Russian wheats and their baking properties	604
501	37. Flour enzymes and panification	605

38. Distillation of brandy	605
Utilization of wastes from the sugar manufacture	606
39. The nature of enzyme action	607
40. Multiformality of enzymes	610
41. Specificity of enzyme actions	611
42. Enzyme synthesis	613
43. Chemical nature of enzyme substation	614
44. Classification of enzyme actions	616
45. Problems of enzyme chemistry	619
Literature:	
1. Enzyme chemistry	622
2. Technic fermentations	622
3. Analytical methods for fermentation products	622
4. General microbiology	622
Concluding remarks. Biochemistry as biosphere chemistry	623
Complementary literature	627
Object index	629

Область б
чрезвычайное
биологически
естествознани
участках биох
рост знаний
освоения осно
поступательно
зачаточности
осуществлени
Но организ
жество факто
взирая на всю
благодаря быс
ний о природе
их в аспекте п
нии поэтому н
ное состояние
тывая самое г
лого, но и стре
видение его зн
биохимических
ния, независим
условие динам
мым с методич
влений о жизни
шится в буду
углублении пон
ния как орудия
В основе вся
элементы: 1) ак
воспроизводим
оценки фактов
характеризоват
методологическо
ческое, или теоре
к априорному в
нами природы, на
хранения веществ
1) Закон сохранения
реакции, некоторая час
стии, напр., 2 г водор
2. 10-7 мг менее (де
любого вещества
1 Садиков. К

ВВЕДЕНИЕ.

Область биологической химии за последние годы испытывает чрезвычайное расширение; она обнимает целый ряд смежных биологических дисциплин и вторгается почти во все отрасли естествознания, их углубляя и используя на вспомогательных участках биохимии. Это бурное продвижение, этот бурный прирост знаний создает известные трудности в смысле охвата и освоения основных достижений; они носят на себе отпечаток поступательного движения и, в значительной степени, характер зачаточности как в отношении оформления „фактического“, так и осуществления теоретических и гипотетических предположений.

Но организуя, систематизируя, комбинируя бесчисленное множество фактов, их оценок и методов наблюдения, биохимия, не взирая на всю сложность их взаимоотношений, и даже, напротив, благодаря быстротекучести и изменчивости наших представлений о природе жизненных явлений, должна вести исследование их в аспекте перманентного развития. Курс биологической химии поэтому не только пытается систематизировать современное состояние знаний и установить общие закономерности, учитывая самое главное из достижений более отдаленного прошлого, но и стремится сообщить наличности „фактического“ предвидение его значимости для понимания процесса жизни в аспекте биохимических превращений материи. Единство жизнепонимания, независимо от степени его приближенности, — необходимое условие динамического познания — является также необходимым с методической точки зрения. Если система наших представлений о жизни, допустимая при данном уровне знаний, нарушится в будущем под давлением совершенно новых или при углублении понимания старых фактов, — это не лишает ее значения как орудия познавательного продвижения в настоящее время.

В основе всякого научного познания находятся следующие элементы: 1) аксиомы; 2) наблюдения, отличающиеся признаком воспроизводимости (факты); 3) методы обнаружения фактов и оценки фактов и методов. Эти элементы знания можно также характеризовать, как единичные его слагающие: априорное, или методологическое, фактическое, или практическое, и гипотетическое, или теоретическое. Априорное в химии тесно примыкает к априорному в естествознании, и аксиомы, называемые законами природы, например, закон сохранения энергии, закон сохранения вещества и т. д. — имеют обязательное значение ¹⁾. Но

¹⁾ Закон сохранения материи не вполне верен, ибо при всякой химической реакции некоторая часть массы материи переходит в энергию. При взаимодействии, напр., 2 г водорода с 16 г кислорода образуется не 18 г воды, а на $3,2 \cdot 10^{-7}$ мг менее (дефект массы). Материя превращается в лучистую энергию: 1 г любого вещества равен $9 \cdot 10^{20}$ эргам, что соответствует количеству тепла,

биохимии свойственны и свои собственные априорные обобщения, которые в сущности являются эмпирическими обобщениями и признаются нами как исходное, непосредственное данное. К таковым относятся в особенности два: 1) изначальность жизни и необходимость ее самопроизвольного химического зарождения и 2) единство биохимических превращений в живом веществе — не взирая на специфичность каждого вида живого существа.

Методологическое в естествознании не совпадает с априорным в философии, ибо оно суммирует опыт, оценку и предвидение в смысле дальнейшего продвижения в данном направлении. Таким образом, опорной точкой познания является не аксиома, а воспроизводимое наблюдение или факт (практика). Насколько, однако, факт непреложен и самодовлеет, чтобы служить опорой познания? Факт, как утверждение явления, многократно повторяемого и произвольно воспроизводимого, требует для своего выявления, во-первых, знания условий, при которых это выявление имеет место, и во-вторых, какую-то оценку этого выявления, изолирующего его от бесконечного множества других явлений. „Фактическое“, кроме того, не может быть исчерпывающе (абсолютно) полным, по двум причинам: оно, во-первых, меняется с течением времени, а во-вторых, выявление (наблюдение) обнимает лишь часть явления, — ту, которая соответствует методу наблюдения и, в значительной степени, им предусматривается.

Таким образом, „фактическое“ в значительной мере становится и подчинение методологическому, а последнее предначертывает организованное искание фактического. Новое „фактическое“ обнаруживается при приложении определенных методов и направлений искания, давших результаты в одном участке природы, в других ее областях, причем может быть найдено либо соответствие уже известному, либо несоответствие известному, и поскольку это несоответствие будет повторяющимся и произвольно воспроизводимым, оно составит расширение области фактического. В выявлении нового „фактического“, таким образом, существует элемент предвзятости или предвидения. Если новый факт находится в противоречии с миропониманием, многократно оправдавшим себя в других случаях, то факт либо подлежит дальнейшему „исследованию“ в смысле своей общности и достоверности, либо, если таковые будут непреложно подтверждены, влечет за собою пересмотр и видоизменение теоретического.

которое способно нагреть 216 тонн воды на 100° Ц. Астроном Д. Джинс предполагает, что солнечная энергия перманентно возникает за счет уничтожения вещества. С другой стороны, всякая энергия обладает массой; величину ее массы получают, разделяя величину энергии, выраженную в эргах, на квадрат скорости света, или на $9 \cdot 10^{20}$ см/сек. Современная физика, устанавливая тождество электричества и материи, вводит новое понятие о лучистой материи, как особом состоянии вещества, причем материя и энергия могут рассматриваться как формы существования вещества.

Грамм-молекула любого вещества содержит одинаковое число молекул. Это число молекул, или число Авогадро-Милликена N равно $6,062 \cdot 10^{23}$. $\frac{1}{20000}$ часть грамм-молекулы, или $n = \frac{1}{20000} N = 3 \cdot 10^{19}$, занимает объем 1 куб. см при 0° и 760 мм. Если бы каждую секунду из этого объема вылетал миллион молекул, то потребовался бы миллион лет, чтобы исчерпать содержание 1 куб. см (О. Хвольсон. „Физика наших дней“).

Все элементы натурального познания, таким образом, тесно сплетены друг с другом, и нельзя дать точного их разграничения в смысле первичности и предпочтительности одного по сравнению с другими.

Текущность явлений природы, а следовательно, и текущность миропонимания не находится в противоречии с непреложностью и с постоянством единичных фактов, а обусловлена тем, что факты, представляя собою строительные элементы для теорий, могут всячески перегруппировываться и множиться, давая новые комбинации, т. е. новые теории. Если теории рушатся, а факты остаются, то это еще потому, что факты могут испытать многократные теоретические переоценки, не лишаясь своего первичного значения, как компонента явления, тогда как теории могут быть либо подтверждены, либо опровергнуты фактами.

Для выделения факта его необходимо искусственно оторвать от явления, изолировать, соблюдая однако условия выяснения связи с явлением, дабы сделать факт произвольно воспроизводимым из данного явления. Явление в большинстве случаев не познается сразу во всей своей полноте, а познается посредством изолирования из него большего или меньшего числа фактов, которые характеризуют явление. Поэтому первичное предварительное изучение явления состоит в упрощении его, т. е. в характеристике по возможности малым числом определяющих его фактов, а затем углубленное изучение явления состоит в усложнении, т. е. в изолировании по возможности большого числа фактов, сопутствующих явлению в процессе его перманентной текущести; при этом необходимо учитывать возможность искусственного обострения пределов чувствования посредством дополнительного вооружения новыми приборами и новыми методами более тонкого восприятия. Таким образом, мир реальности и широта его миропонимания находятся в состоянии непрерывного динамического взаимного проникновения.

В настоящей стадии миропознавательного процесса при помощи биологических и натуралистических наук намечается тенденция методологического объединения их с биохимией. Беря свое происхождение от алхимии и иатрохимии, наука о химии жизни, о понимании и изучении жизни как химического процесса, исторически предшествовала появлению естественных наук. Из алхимии возникли физика, химия, минералогия; из ответвления алхимии — иатрохимии произошли медицина с бесчисленными отраслями, а также анатомия, физиология, зоология и т. д. Биохимия сразу не попала в непосредственное общение с химией в виду того, что химия вырабатывала плацдарм своего научного развития, обосновываясь прежде всего на явлениях мертвой природы, которые казались более простыми по сравнению с явлениями, связанными с жизнью. И только в последующее время химия, в лице Либиха и современных органиков (Э. Фишера, Вилльштеттера, Виланда и многих других) снова испытала влечение к биохимическим проблемам и биоорганическим веществам. В настоящее время расцвет химии во всех ее отраслях создает условия мощного оформления для биохимии.

Медицинские науки, преследовавшие в конечном счете практические, лечебные цели, с одной стороны, выделили от себя целый ряд естественных дисциплин, а с другой стороны, развились в целый ряд медицинских искусств, построенных на научных основах. Из анатомии, через физиологическую анатомию, дифференцируется физиология, которая оказалась прочно спаянной с биохимическими процессами, как функциональными выражениями анатомического и гистологического строения. Развиваясь далее, физиология, оторвавшись от анатомии, патологии и медицины, неизбежно пошла по биохимическому пути, по пути выяснения жизненных функций биохимическими процессами в биоорганических структурах и субстратах. Ясно, что помимо изучения физикохимических и химических свойств животных тканей физиология животных и человека не может найти себе широких перспектив для дальнейшего развития. Поэтому целый длительный период физиология цепко держится за „физиологическую“ химию, считая ее подсобною отраслью, подчиненною физиологии и обслуживающею ее задания¹⁾. Но биохимия быстро перерастает это состояние подчиненности физиологии и становится не только ведущей отраслью физиологии, имеющей тенденцию к разделению на биофизику и биохимию, но и начинает занимать независимое положение в среде всех биологических наук и естествознания вообще. Аналогичный процесс наблюдается при отсоединении ботаники от медицины, физиологии растений от ботаники и биохимии растений от физиологии растений.

Большое значение биохимии для естествознания получило особенно отчетливое выражение при возникновении новой отрасли знания, а именно биогеохимии, объединяющей собою основные проблемы многих отраслей естествознания и поставившей себе задачей изучение биосферы, изучение жизни, как движения химических элементов, и влияния жизни, как наиболее могучего фактора преобразования земной поверхности.

Биогеохимия, получившая свое оформление благодаря изысканиям В. И. Вернадского, обнимает проблемы происхождения и распада химических элементов в космосе, миграцию их через посредство живых организмов в биосфере от отдаленнейших геологических эпох до настоящего времени и в перспективах геологического будущего; биогеохимия, изучая фактор жизни в разрезе геологических, геохимических, палеонтологических переходов на земной поверхности, ставит как наиважнейшую очередную проблему изучение химического состава современных организмов, животных и растений, а также ископаемых форм (палеобиохимия), для чего мобилизуется химический анализ и спектроскопия. Изменения химического элементарного состава должны сопутствовать не только экологическим факторам, но и определять биологическое и морфологическое развитие вида на разных ступенях эволюции жизни.

¹⁾ „Физиология есть, разумеется, физика и — особенности химия живого тела, но вместе с тем она перестает быть специально химией; с одной стороны, сфера ее действия здесь ограничивается, с другой — она поднимается на более высокую ступень“ (Ф. Энгельс „Диалектика природы“).

Физика и химия, морфология растений и животных, общая биология, минералогия, геология, геохимия земной коры и палеонтология, метеорология и гидрология, эволюционное учение и генетика, и, наконец, биоматематика — вот цепь неразрывных между собою дисциплин, нужных для понимания и изучения биосферы и феномена жизни в аспекте биогеохимии. Чрезвычайно важное и новое, что вводит биогеохимия в проблемы изучения жизни, состоит в установлении связи между феноменом жизни и явлениями радиоактивного распада химических элементов. Под понятие жизненной силы, как возбудителя жизненного процесса, подводится реальное энергетическое вооружение. Мало того, мутация химических элементов, проявления которой выражены в радиоактивных радиациях, находит свое отображение в мутации вида под влиянием радиоактивных эманаций.

Не менее важным фронтом биохимии являются новейшие направления в области органической химии, которые смело можно назвать биохимическими. Органическая химия переживает в настоящее время крупнейшие перемены. Она все более и более склоняется к биоорганическим объектам и все более начинает осознавать необходимость изучения веществ, вырабатываемых растительными и животными организмами. Скоро не будет, пожалуй, ни одной области органической химии, в которой она так или иначе не была бы связана с проблемами биохимии; с другой стороны, подобно биохимии, которая широко пользуется методами органической химии для изучения химии жизни, органическая химия не может пройти мимо применения биохимических реактивов, ферментов и микробов и не принять участия в выяснении строения биодериватов. В самом недалеком будущем органическая химия должна будет разделиться на ряд отраслей, настолько теснейшим образом связанных с биохимией, что органик должен будет иметь квалификацию биохимика, а биохимик квалификацию органика, или должен выработаться новый профиль специалиста биохимика, именно, биоорганика. Жиры, белки, глюкоиды, алкалоиды, гормоны, витаминеролы, ферменты и т. п. — вот сферы соприкосновения биоорганика с биохимией. А изменение химических соединений в организме бесчисленного сонма животных и растений, биодинамические синтезы органических веществ у микробов и под влиянием отдельно взятых ферментов, выяснение строения и синтеза биодериватов (окончательных продуктов обмена) и метаболитов (промежуточных продуктов обмена) — вот еще новые задания для биоорганической химии.

Кроме вышеупомянутых циклов биохимии — цикла биогеохимического и цикла биоорганической химии — не менее важное значение имеет цикл биофизикохимический, изучающий биоорганический субстрат не как носителя жизнедеятельных проявлений, не как носителя химических элементов и не как их сочетание в сложные органические комплексы, обладающие большими химическими потенциями, участвующими в динамике жизненных явлений, а изучающий биоорганический субстрат как коллоидное образование, как носителя чрезвычайно большой поверхности и чрезвычайно большой наповерхностной энергии, как среду, обладающую мощной электрзарядностью и силами

селективной адсорбции и осмотического давления, диссоциации электролитов и активизации ионов, как субстрат, организующий ориентацию молекул и обуславливающий каталитическое ускорение химических процессов, наконец, как субстрат, формирующий строение организмов и сообщающий им и надлежащую прочность и надлежащую подвижность в процессе жизнедеятельного распада и жизнедеятельного восстановления. Кроме того кинетика биохимических реакций, осуществляемых при посредстве биокатализаторов и энзимов, физическая химия живой клетки и живой ткани в условиях нативных и в условиях биохимического эксперимента — вот каков кругозор величайших заданий, где участие биофизикохимии не только намечено, но уже осуществляется.

Так же многообъемлющ следующий цикл биохимии — цикл физиологической биохимии. Он касается изучения биохимических процессов в живых организмах (животные позвоночные, беспозвоночные, растения, микроорганизмы), течения процессов превращения различных химических соединений в организме и в частности в крови, изолирования метаболитов и биодериватов при разных условиях жизни, питания, труда, при экспериментальных поражениях (отравлении, аутоинтоксикации, инфекции). Миграция и кумуляция внутри организма химических элементов, проблемы сравнительной физиологической биохимии у беспозвоночных и особенно у морских животных, в связи с биохимией суши и океана как среды обитания живых существ, и, наконец, огромная область общей и сравнительной эндокринологии — все это даст новые выходы и пути физиологии под знаменем биохимических методик.

Пятым биохимическим циклом следует считать цикл медицинской биохимии, имеющий целый ряд такого рода биохимических заданий, для решения коих необходима помимо биохимической квалификации еще квалификация врача. Патологическая биохимия, которая представлена в значительной мере общей патологией, имеющая объектом извращающее влияние болезней на течение биохимических процессов, в частности, так называемая клиническая биохимия, серодиагностика, серология, иммунология, отчасти химия гормонов и витаминов, поскольку она касается наблюдений над гипервитаминозными и авитаминозными поражениями органов и применения хирургических, рентгеноскопических и специальных диагностических методов работы, подсобных при основном биохимическом исследовании — таковы новые направления работы биохимика-врача.

Шестым циклом биохимии является цикл биотехнической химии. Весьма многие и важные отрасли промышленности, обслуживающие питание и гигиену быта, основаны на переработке материалов животного и растительного происхождения и притом в большинстве случаев биохимическими способами, т. е. при помощи энзимов или микробов. Таковы, например, выделка различных видов кожи из шкур наземных и морских животных, обработка шерсти, шелка, текстильного волокна; производство жиров, сахара, пищевых веществ и пищевых изделий из мяса и рыбы, наконец, бродильная промышленность, получающая ряд веществ из растительного сырья при помощи микроор-

организмов. Органическая технология целлюлозы, крахмала, сахара, жира и белковых веществ, мясоведение, рыбное дело представляют собою техническую биохимию, ибо требуют особой квалификации техника в области биохимии, микробиологии и бактериологии.

В курсе биологической химии естественно невозможно было с достаточной полнотой охватить все перечисленные направления в области биохимических исследований и ее применений. „Курс“ имеет в виду дать лишь общую ориентацию во всей области и охарактеризовать то состояние развития биохимии, какого она достигла до сего времени.

В виду новизны и важности с точки зрения методологической и общебиологической постановки проблем, область биогеохимии очерчена довольно полно в первой главе; этот материал систематизирован по самым непосредственным первоисточникам и пока еще нигде, в виду новизны, подобной обработке с биохимической точки зрения не подвергался. В этой же главе сделана сводка данных о взаимоотношениях между энергией радиоактивного распада и феноменами жизни.

В значительной мере представлен в „Курсе“ цикл биоорганический в несколько новой обработке; описание главнейших биоорганических веществ дано в сопровождении не только их химических потенциалов, но и их биодинамики, т. е. поведения относительно живого вещества (организма, микробов и энзимов). Цикл биофизикохимический, ввиду его самостоятельного и исключительного значения, не представлен самостоятельной главой в курсе, так как имеется в виду выделить этого рода проблемы в самостоятельный труд, посвященный „физической биохимии“, куда должна войти также кинетика энзиматических процессов. Циклы физиологический и медицинский, особенно последний, намечены только эпизодически, ввиду их сравнительно более частного значения и специального характера материала.

Цикл технической биохимии, напротив, получил сравнительно широкое развитие, исходя из соображения необходимости более тесного сочетания теории с практикой, дабы практика углубляла теорию, и теория находила себе оправдание в практике, ибо „промышленность является не чем иным, как сознательным применением естествознания“ (К. Маркс). Производственное применение биохимического процесса должно мыслиться в динамическом равновесии с биохимическим процессом, протекающим *in vitro*, *in vivo* или *in natura*. В лабораторной колбе, в живом организме, при нарочито поставленном эксперименте и в необъятном масштабе живой природы — одинаковые биохимические процессы протекают в различных формах усложнения и ведут нередко к образованию различных продуктов реакции. Задача промышленного применения определенной биохимической реакции состоит в закреплении ее на определенной стадии продвижения, дающей полезные продукты или наибольший производительный эффект. Биотехнический эффект, таким образом, должен быть предусмотрен тщательным биохимическим контролем не только сырья, но и биологического реактива (энзимы, микробы).

ПЕРВАЯ ГЛАВА.

1. Общие свойства живого вещества.

Некоторая форма существования сложных химических соединений, образованных из определенных биофильных или биогенных химических элементов — форма, обладающая особыми свойствами жизненного проявления (обмен всех веществ), называется жизнью, а материальный субстрат жизни называется живым веществом¹⁾. Биогенные химические элементы, слагаясь в виде чрезвычайно многочисленных сочетаний, образуют не только множество химических соединений и физических агрегаций, но и множество структур. Каждому виду — животному, растительному, микробному — присуща своя собственная автогенная, специфическая организация, морфологическая и химическая, находящая свое выражение в условиях существования того или иного организма. Но всякому живому веществу, независимо от его специфических видовых особенностей, независимо от его структуры и вариаций химического состава, свойственны функции, которые мы называем жизненными функциями, которых мы в природе вне организмов не наблюдаем, и которые представляют собою особую форму существования сложных биоорганических соединений.

Живое вещество, или жизненный субстрат организмов, может быть характеризовано следующими общими физическими, химическими и динамическими свойствами.

Как физическое тело живое вещество представляет собою коллоидное образование, весьма негетогенное и обладающее своеобразными макро-, микро- и ультрамикро-структурами.

Как химическое образование живое вещество отличается от других химических комплексов весьма большими качественными и количественными различиями в отношении элементов состава; а именно, некоторые (немногие) входят в него в преобладающем количестве, как например, углерод, кислород, азот и водород, другие — в виде ничтожных следов.

В динамическом отношении живое вещество, как таковое, характеризуется следующими свойствами:

1) Перманентное (беспрерывное) обновление состава и перманентное обновление внутренней структуры и внешней формы, постоянная, более или менее интенсивная, смена химических элементов жизнедеятельного субстрата адекватными

¹⁾ Согласно Энгельсу жизнь — это форма существования белковых тел, существенным моментом которой является постоянный обмен веществ с окружающей их внешней природой, и которая прекращается вместе с прекращением этого обмена веществ, ведя за собою разложение белка. („Диалектика природы“ стр. 34).

(равнозначными) элементами, находящимися во внешней среде, окружающей данный организм.

2) Не взирая на текучесть своего химического состава, живое вещество обладает относительным видовым постоянством, подобно тому, как это имеет место по отношению к структурным и морфологическим признакам. Это постоянство достигается активно в процессе осуществления жизни.

3) Живое вещество, обладающее специфичностью (исключительностью) или автогенностью (самочинностью) состава, строения и формы, способно синтетически (созидательно) претворять химические элементы внешней среды в автогенное живое вещество, при чем самое минимальное количество живого автогенного вещества, действие которого подобно контагию (заразителю) может перевести при идеальных условиях неограниченное количество материи внешней среды в автогенное живое вещество контагия. Принцип автогенной инфекции (самочинного заражения) мертвой материи живым веществом находит свое выражение в размножении организмов и в проявлениях геохимической энергии, формулированной В. И. Вернадским (см. стр. 46).

4) Являясь дифференцированным (разграничительно отчлененным) от внешней среды или своего ареала (поля обитания), живое вещество в то же время составляет неизбежную принадлежность среды; будучи способно, в силу принципа перманентного самообновления, влиять на состав и свойства своего ареала, живое вещество с чрезвычайной чувствительностью способно воспринимать влияние внешней среды, отражая эти влияния в виде усиления или угнетения интенсивности перманентного самообновления (обмена веществ), что интерпретируется (истолковывается) как реакция на внешнее раздражение.

5) Динамическое (напряженное) состояние живого вещества определяется многочисленными биохимическими процессами, протекающими в его недрах. Носителями активных центров (средоточий) движущих сил, сопровождающих жизнедеятельное проявление, служат особого рода био-каталитические системы (побудители, тесно связанные с проявлением жизни) носящие название энзимов (бродил).

Особая форма существования биоорганических соединений, которая обуславливает феномен (явление) жизни и которая характеризуется непрерывным самообновлением живого вещества, имеет пределы своего существования во времени и интенсивности самообновления; последняя может быть обозначена как потенциал жизни.

6) Живому веществу присуща большая или меньшая продолжительность жизни, зависящая как бы от жизненной потенции (уровня жизненного проявления), постепенно снижающейся в течение процесса жизни до некоторого порога, за которым самообновление живого вещества нарушается и наступает его распад.

2. Элементарный химический состав организмов.

Так как живое вещество является всегда организованным в те или иные морфологические структурные формы, то понятия живого вещества и живого организма близко соприкасаются между собою.

Исследование организмов на содержание в них тех или иных химических элементов представляет известные затруднения в том смысле, что количества их, считая на живой вес, в высшей степени различны; в то время, как одни элементы, например, кислород, составляют свыше половины, а иногда даже наибольшую часть живого веса, другие встречаются в количествах порядка тысячных долей миллиграмма на килограмм живого веса.

Жидкообразное коллоидное (студневидное) состояние живого вещества определяется преобладанием в нем гидрогенных (входящих в состав воды) элементов, а именно кислорода и водорода. Помимо этого гидрогенного кислорода и гидрогенного водорода организмы содержат кислород и водород, входящие в состав органических соединений субстрата (твердого вещественного состава), который получается после удаления всей воды посредством высушивания организма. В сухом субстрате находятся вещества, сгорающие при прокаливании, или органические вещества, и вещества огнеупорные, или зола. Кислород и водород, входящие в состав органического субстрата, называются элементами органогенными, а входящие в состав золы — минеральными. Кроме вышеупомянутых элементов, кислорода и водорода, к группе органогенов принадлежит углерод, как главнейшая часть органического субстрата, затем азот, сера и фосфор. Значительная часть химических элементов, входящих в состав многочисленных видов живого вещества и являющихся безусловно необходимыми для осуществления жизнедеятельности, эта часть облигатных (неизбежно обязательных) биогенных (участвующих в построении живого вещества) элементов сосредоточивается в минеральном остатке, составляющем лишь малую часть от живого веса, а именно, от 2 до 5 процентов его, часто даже меньше. Но и в золе мы имеем преобладание немногих элементов, как то: кальция, кремния, натрия, фосфора, хлора, серы — над группой других элементов, которые и в золе представлены в виде малых количеств.

Можно установить еще целую шкалу последовательных уменьшений количества элементов и выделить следующие группы: I. Группу металлов: железо, медь, цинк, марганец, алюминий, серебро, золото, кобальт, никкель, свинец, олово, сурьма, ванадий, хром, кадмий. II. Группу металлоидов: бром, иод, фтор, бор, мышьяк. III. Группу редких элементов: церий, лантан, неодим, празеодим и т. п. IV. Группу радиоактивных элементов: калий, рубидий, радий, уран, торий, самарий, лантан.

Некоторые элементы возможно обнаружить только посредством спектрального анализа. В органах человека Dutoit и Zbinden нашли, например, серебро в uterus (матке), овариях (яичниках) щитовидной железе кобальт, никкель (в панкреасе, или поджелу-

дочной железе), хром (в селезенке, щитовидной железе), медь (в легких, печени, сердце), свинец (в панкреасе, печени), олово (в мозге, селезенке ■ др.), титан (в легких), цинк (в половых органах). В некоторых растительных ■ животных субстратах были найдены следы еще следующих элементов: лития, бора, бария, стронция, галлия, германия, таллия, молибдена, вольфрама, бериллия, висмута, ртути, скандия, циркона.

Возможно, что количества многих элементов ■ живом веществе так малы, что лежат за пределами чувствительности наших современных методов исследования. Но обнаруживанию их помогает то обстоятельство, что некоторые виды живого вещества отличаются способностью избирательного накопления таких элементов, которые обычно встречаются в виде следов в других видах животного вещества. Подобная же кумуляция (скупивание) элементов наблюдается в некоторых органах.

Выражая элементарный состав живого вещества в количественных показателях, возможно установить формулу (выражение) элементарного состава отдельного „вида“ живого вещества путем последовательного расположения элементов по их процентному содержанию, относя к живому весу организма. Такие формулы могут иметь известное ориентирующее значение, но для их установления недостаточно нескольких, даже очень полных, анализов живого вещества того или иного „вида“, а необходимо еще определить амплитуды колебаний, наблюдаемые при естественных условиях жизни, и степень независимости от географического распространения так называемого „вида“. Если в такой элементарной формуле живого вещества элемент, представленный обычно в количестве следов или ультра-следов, попадает на место концентраций (сгущений), учитываемых химическим анализом (весовым, объемным или колориметрическим), то данный организм получает более определенную химическую характеристику. Таким образом, мы можем отличать, например, организмы железные (железобактерии, образователи болотных, озерных, морских железных руд и железных конкреций, как напр., Керченские), ванадиевые (асцидии, — напр., голотурия *Stichopus Moebi*), цинковые (*Sycotypus*), марганцевые (*Cocconeis*, диатомовая водоросль), медные (моллюски), иодные (*Laminaria*, губки), бромные (кораллы *Gorgonia Cavolini*), стронциевые (акантарии), литиевые (рыба *Hypoglossus*), алюминиевые (плауны, жуки), кремневые (диатомеи, хвощи) и т. д. Аналогично можно характеризовать органы высших животных, например, как иодный (щитовидная железа), литиевый (легкие), медный (печень), и т. п. По преобладанию в качестве главного строительного химического элемента углерода, кремния, алюминия, кальция, можно отличать организмы углеродные (высшие растения и животные), кремневые (диатомовые водоросли), кальциевые (кораллы), железные (фораминиферы) ■ т. д.

Организмы являются специфическими концентраторами химических элементов. Так, произрастающие на одинаковой почве хвощи и плауны концентрируют различные химические элементы, а именно: хвощи концентрируют кремний, плауны — алюминий. Алюминий концентрируется ■ золе *Lycopodiaceae*,

где находится свыше 50% Al_2O_3 , а также в ископаемых растениях. Кремний — в кремневых организмах: Protozoa, Infusoria, Radiolaria, Foraminifera, Porifera, Diatomeae, Gramineae (злаковые); ископаемые папоротники (Calamites). Калий — в гигантских водорослях (Lessoniaceum). Барий — в виде BaSO_4 встречается у Xepophyophorae; целестины и бариты имеют биогенное происхождение (Самойлов). Цинк — в галмейной флоре содержится в количестве до $10^{-1}\%$ вместо обычных от 10^{-3} до $10^{-4}\%$.

3. Декадная таблица и классификация химических элементов.

Ближайшая химическая характеристика „видов“ живого вещества требует сопоставления количественных критериев. В этом отношении большое, хотя весьма условное, значение имеет следующая декадная система, предложенная В. И. Вернадским.

ТАБЛИЦА 1.

Декадная система распределения химических элементов в живом веществе.

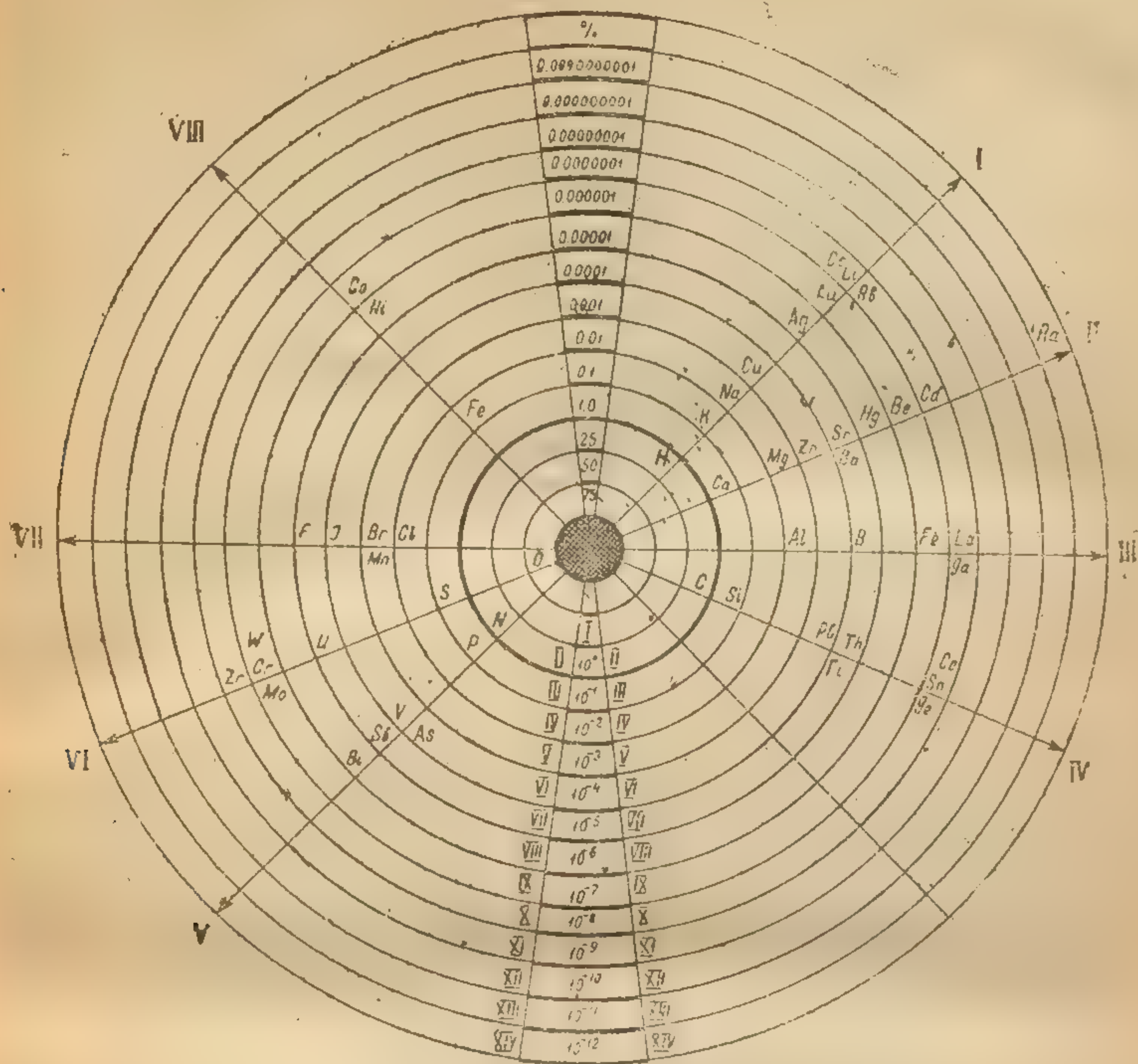
Номер декады	Весовые проценты	Химические элементы
I	свыше $10^0\%$, или 10^1	O, H
II	от 10^0 до 10^1	C, N, Ca
III	" 10^{-1} " 10^0	S, P, Si, K
IV	" 10^{-2} " 10^{-1}	Mg, Fe, Na, Cl, Al, Zn
V	" 10^{-3} " 10^{-2}	Cu, Br, J, Mn
VI	" 10^{-4} " 10^{-3}	As, B, F, Pb, Ti, V
VII	" 10^{-5} " 10^{-4}	Ag, Th, U
VIII	" 10^{-6} " 10^{-5}	Au
IX	" 10^{-7} " 10^{-6}	Rb, Cs, Li, Sn, Tl, Ce, La, Ge, Ni, Co, Cr, Cd
X	" 10^{-12} " 10^{-11}	Ra

В организмах преобладает H, C и O; например, в теле человека этих элементов 98%, в дереве 99% от всего количества элементов.

Концентрация химических элементов в живом веществе может быть представлена в виде концентрических кругов, отмечающих подекадное уменьшение концентраций, начиная от 10 и более процентов и до 10^{-12} . Химические элементы расположены согласно группам менделеевской системы (по радиусам), и согласно их концентрации в живом веществе по кругам (см. фиг. 1).

Исчисление элементов в атомных процентах вместо весовых было сделано В. И. Вернадским и А. П. Виноградовым. При таком исчислении обнаруживается иной порядок распределения элементов; особенно это резко сказывается на кислороде и водороде. В весовых процентах содержание кислорода в живом веществе

равно около 80%, а водорода около 10%, ■ атомных процентах — кислорода около 30%, а водорода около 60%¹⁾.



Фиг. 1.

Можно химические элементы ■ декадной таблице распределить на следующие две группы:

I. Плюсовые элементы, имеющие показатели плюс единица и нуль и 100, т. е. содержащиеся в живом веществе в целых процентах.

II. Минусовые элементы, имеющие показатели минус единица, или содержащиеся в живом веществе в долях процента. Они могут быть подразделены на подгруппы: а) минусовые от 10^{-1} до 10^{-3} , т. е. от 0,1 до 0,001%; б) ультраминусовые от 10^{-3} до 10^{-5} , т. е. от 0,001% до 0,00001% в) ультраультраминусовые от 10^{-5} до 10^{-12} .

¹⁾ А. П. Виноградов. Химический элементарный состав организмов и периодическая система Д. И. Менделеева. Труды Биогеохимической Лаборатории Академии Наук, II. Природа 1933, № 8—9; А. Е. Ферсман. Периодический закон количества элементов. Доклады Академии Наук, 1932 А № 11, 261; А. Ферсман. Геохимия 1933; R. M. Goldschmidt. Геохимические законы и космическая концентрация элементов. Naturwissenschaften, 1930, вып. 47, 48, 49; И. И. Заславский. Распространение элементов и кривые атомных объемов. Журнал общей химии, том I, 63, 388 (1933); Zeit. anorg. Chem. 146, 315 (1925)

ТАБЛИЦА 2.

Распределение плюсовых и минусовых элементов в декадной таблице.

	В весовых процен- тах	Концентра- ция элементов	В атомных процен- тах
Плюсовые элементы . . .	1. O, C, H 2. Ca, N, K, Si	10^1 10^{-1}	1. H, O, C 2. N
Минусовые	1. P, Mg, S, Cl, Na, Al, Fe 2. Mn, B, Sr	10^{-2} 10^{-3}	1. Ca, K, Si, P, Mg, S 2. Na, Cl, Al, Fe, B, Sr
Ультраминусовые	1. Ti, Zn, Cu, Be 2. F, Br, Rb, Sn, Ni, As, Mo, Co	10^{-4} 10^{-5}	1. Mn, Be, Ti, Li 2. Sr, Zn, Cu, F
Ультраультраминусовые	1. J 2. Hg 3. Ra	10^{-6} 10^{-7} 10^{-12}	1. Ba, Br, Rb, Sn, Ni, As, Mo, Co 2. J

Приведенные выше таблицы распределения элементов по декадам имеют лишь относительное значение, ибо для весьма многих так называемых „видов“ и „пород“ живого вещества наблюдаются расположения ряда элементов в пределах иных декад, выше или ниже сравнительно с вышеприведенными таблицами.

Поэтому важно иметь представление о предельных величинах процентного содержания того или иного элемента во всем мире живого вещества. А этот мир весьма обширен. Число описанных до 1911 года Н. Pratt'ом животных видов достигало 522 000; в настоящее время зоологами описано свыше одного миллиона животных форм. Число растительных видов, установленных до 1918 г., согласно Р. van Tieghem'у, равнялось 175 300; теперь известно свыше 300 000 видов растений (Linstow) и 987 000 животных (Hesse); эти числа сильно преуменьшены, ибо одни насекомые составляют несколько миллионов видов, не говоря уже о микробах. Общее количество живого вещества суши исчисляется приблизительно $n \cdot 10^{17}$ граммов (В. Вернадский). Ежегодный прирост планктона составляет 10^{14} граммов (Moore, Prideaux и Hensen, Peterson, Atkins).

Для каждого „вида“ живого вещества мы имеем, повидимому, собственную комбинацию распределения элементов, отличающуюся как в смысле места их нахождения в декадной системе, так и в смысле величины коэффициентов.

Возможно, что не все элементы являются облигатными (неизбежно обязательными) для каждой породы живого вещества, а только определенные их серии.

Таблица 3 содержит данные относительно распределения в живом веществе некоторых видов процентного содержания воды, органического и неорганического субстрата.

ТАБЛИЦА 3.

Процентное содержание воды ■ зола в организмах.

Название вида	Содержание ■ процентах от живого веса		
	Воды	Органических веществ	Минеральных веществ
<i>Cestus veneris</i>	99,76	0,24	—
<i>Salpa</i>	99,74	0,26	—
<i>Carmarina</i>	99,62	0,38	—
<i>Rhizostoma</i>	95,39	1,61	3,00
<i>Anthea cereus</i>	87,56	10,68	1,60
<i>Arion empiricorum</i>	86,84	10,09	3,01
<i>Cardium</i>	92,00	—	—
<i>Astacus fluvialis</i>	77,11	16,83	9,06
<i>Oniscus murarius</i>	68,15	21,23	10,62

Содержание минеральных веществ в некоторых организмах может достигать значительной величины; например, у водоросли *Phormidium laminosum* оно равно 53% сухого субстрата, у *Haliotchemis crassifolia* 30,0%; у *Salsola clavifolia* 42,0%; у *Salsola saricina* 7,1%; у *Tamaria laxa* 33,6%; у кораллов оно достигает 85% от живого веса. Содержание воды у некоторых насекомых превышает 90%.

В тех случаях, когда количество плотного остатка составляет лишь доли процента, организм представляет собой как бы „оживленную воду“, содержа меньше плотного остатка, чем природные воды, и в то же время являясь носителем жизненных процессов, а следовательно, всех облигатных для жизни элементов и всех многочисленных сложнейших биоорганических соединений, которые необходимы для жизнедеятельности всякого организма, независимо от величины его живого веса.

Органический субстрат в живом веществе всегда связан химически с химическими элементами минерального остатка в виде особых минерально-органических и металло-органических соединений.

4. Органогены.

Содержание углерода в сухом субстрате живого вещества обыкновенно составляет около 50%. При исчислении на живой вес процентное содержание углерода может сильно варьировать у различных организмов, что находится ■ зависимости от содержания в них воды и минерального остатка.

В таблице 4 приведены величины содержания органогенов у разных организмов.

ТАБЛИЦА 4.

Содержание органоенов в живом веществе (в процентах).

Название вида	Углерод	Водород	Азот	Вода	Зола
<i>Lemna trisulca</i>	5,157	10,62	0,463	88,82	4,80
<i>Limnaeus stagnalis</i>	1,97	9,65	0,66		
<i>Planorbis corneus</i>	2,70	8,03	0,91		
Тли	15,10	8,15			
Пчелы (<i>Apis mellifica</i>)	12,31	10,30			
Муравьи (<i>Formica rufa</i>)	16,44	9,16			
Паук крестовик ♂	14,82	9,71			
♀	18,37	9,64			
Рак речной <i>Astacus fluviatilis</i>	7,49	9,57	1,70	76,7	7,03
Змея (уж)	9,63	10,36	2,43	77,94	2,52
Лягушка <i>Rana temporaria</i>	7,38	10,23	2,17	81,37	3,20
Мышь <i>Mus domestica</i>	10,77	10,15	3,21	74,04	3,43
Кошка	20,56	10,52	3,31	66,60	3,18

Содержание углерода в живом веществе разных видов может варьировать от 0,1% до 26% живого веса. Но и в пределах одного вида наблюдаются довольно значительные колебания до нескольких процентов в зависимости от возраста, пола, стадии развития и условий питания. Азот подвержен не меньшим колебаниям и у разных видов представлен в пределах от десятых процента до 3—4%. Насколько сильно может меняться содержание углерода и азота в пределах одного и того же вида, но на разных стадиях его развития, видно из следующей таблицы.

ТАБЛИЦА 5.

Содержание углерода и азота в организмах на разных стадиях развития. (В процентах от живого веса) ¹⁾.

Организм	Стадия	Средний вес одного экземпляра ■ г	Содержание воды в %	Углерод	Водород	Азот
<i>Pieris brassicae</i> (Lepidoptera)	Личинки	0,3214	84,34	7,79	10,15	1,45
	Куколки	0,3192	78,65	9,41	10,33	2,24
	Бабочки	0,1236	66,36	19,40	9,00	5,78
<i>Rhaglum indogator</i> (Coleoptera)	Личинки	0,2500	68,23	15,60	10,10	1,88
	Куколки	0,2350	70,30	16,78	10,03	2,47
	Жуки	0,1980	59,40	21,06	8,90	3,52

Для определения количества органоенов у крупных животных применяются особые методы, позволяющие весь организм (весом, например, в несколько кг) превратить в бесструктурную, более или менее однородную массу и разделить ее на ряд фракций посредством автоклавной обработки, извлечений нейтральными растворителями, и от каждой фракции взять средние пробы; суммируя данные анализа отдельных фракций, можно

¹⁾ Гертруда Бергманн. Труды Биогеохимической Лаборатории Академии Наук СССР. II, 31, 1932.

процентах)

Вода	Зола
88,82	4,80
76,7	7,03
77,94	2,52
81,37	3,20
74,04	3,43
66,60	3,18

их видов может
и в пределах
е колебания до
а, пола, стади
меньшим коле
ях от десяти
еняться содер
ого же вида, н
ющей таблицы

тадиях развития

Водород	Азот
10,15	1,45
10,33	2,24
9,00	5,78
10,10	1,88
10,03	2,47
8,90	3,52

упных живот
весь организм
бесструктур
лить ее на раз
влечений ней
взять средние
акций, можно

Лаборатории Ака

учесть содержание углерода, водорода, азота и др. элементов во всем организме. Элементы минеральные при этом сосредотачиваются в остатке после извлечения автолизата эфиром, спиртом и водой. Погрешности этого метода все же больше, чем индивидуальные отклонения. Лучшие результаты получаются при обезвоживании организмов посредством дистилляции с толуолом при сильном разрежении.

Содержание воды в бактериях варьирует от 73,3% (*Bacterium coli*) до 98,3% (*Acetobacter*); обычное содержание воды у большинства видов бактерий находится в пределах от 75 до 85%. Большие колебания в содержании воды могут обнаруживать дрожжи, а именно, от 68,02% до 83,0%. Плесени могут заключать до 88,66% воды.

Содержание золы у бактерий, считая на сухое вещество, может колебаться от 2 до 14%; водяные бактерии содержат 11,15%, *Bacterium pneumoniae* 7,9—13,9%, *Bact. coli* 8,5%, *Bac. prodigiosus* 9,3—13,8%, *Bac. anthracis* 2,0%, *Vibrio cholerae* 8,35—10,68%, дрожжи—5,8—8,6%, *Aspergillus oryzae*—6,0%, его споры—5,15%, *Penicillium* 7,7—9,4% *Rhizopus* 2,82%. Подробных анализов золы бактерий не имеется, обычно ограничиваются определениями фосфора, серы, кремния, железа, кальция, магния, калия, натрия и хлора.

В зависимости от состава питательной среды некоторые микроорганизмы в сильной степени меняют содержание химических элементов в своем теле. Так например, по Cramer, *Vibrio cholerae* может содержать:

P_2O_5	от 9,6	до 45,4%	MgO	от 0,12	до 0,64%
SO_3	" 1,02	" 8,55%	Na_2O	" 27,5	" 33,8%
Cl	" 8,87	" 43,69%	K_2O	" 4,32	" 9,0%
CaO	" 0,3	" 1,30%			

ТАБЛИЦА 6.

Пределы содержания химических элементов в бактериях.

P_2O_5	от 4,93% (<i>Azotobacter. chroococcum</i>)	до 74,38% (<i>Mycobacterium tuberculosis</i>).
SO_3	" 0,5% (дрожжи)	" 22,8% (<i>Mycobacterium tuberculosis</i>).
Cl	" 0,03% (дрожжи)	" 43,69% (<i>Vibrio cholerae</i>).
CaO	" 0,3% (<i>Vibrio cholerae</i>)	" 14,0% (<i>Acetobacter</i>).
MgO	" 0,12% (<i>Vibrio cholerae</i>)	" 21,0% (<i>Mycobacterium lacticola</i>).
Na_2O	" 0,2% (дрожжи)	" 28,0% (<i>Bac. prodigiosus</i>).
K_2O	" 2,4% (<i>Azotobacter. chroococcum</i>)	" 39,8% (дрожжи).

Содержание азота (по Кьельдалю) в бактериях составляет, считая на сухое вещество, от 1,8% (*Acetobacter*.) до 12% (*Diplococcus pneumoniae*). В дрожжах содержание азота может варьировать в пределах от 7,4 до 15,0% от сухого веса.

Содержание углерода в микроорганизмах, считая на сухое вещество, составляет около 50% в большинстве случаев. Это содержание иногда снижается до 22,4% (*Azotobacter. chroococcum*), а иногда повышается до 56,6% (плесени)¹⁾.

¹⁾ R. F. Buchanan и F. P. J. Fulmer Physiology and biochemistry of bacteria, London 1928.

5. Элементы золы.

Минеральные элементы можно распределить по группам, указанным выше, и в виду недостаточности более подробных

Т А Б Л И
Г л а в н е й ш и е

Название элемента	М и н и м у м	
	Название организмов	Содержание в живом веществе (в ‰)
Кальций *) . . .	Обычные организмы <i>Calliptamus italicus</i> (саранча)	от $n \cdot 10^{-1}$ до $n \cdot 10^{-2}$
	мышь,	$5,0 \cdot 10^{-2}$
	человек,	$5,0 \cdot 10^{-1}$
	морская звезда	$1,4 \cdot 10^0$
Магний **) . . .	Обычные организмы (растения)	от $n \cdot 10^{-2}$ до $n \cdot 10^{-1}$
	грибы,	10^{-2}
	воробей	10^{-1}
Калий	Обычные организмы	от $n \cdot 10^{-1}$ до $n \cdot 10^{-2}$
Натрий	Обычные организмы	от $n \cdot 10^{-1}$ до $n \cdot 10^{-2}$
Сера ¹⁾	Обычные организмы (растения, животные)	от $n \cdot 10^{-1}$ до $n \cdot 10^{-2}$
Фосфор ***) . . .	Обычные организмы (растения, животные)	от $n \cdot 10^{-3}$ до $n \cdot 10^{-1}$
Хлор	Обычные организмы	от $n \cdot 10^{-3}$ до $n \cdot 10^{-1}$
Кремний ****) . .	Обычные организмы (позвоночные)	от $n \cdot 10^{-1}$ до $n \cdot 10^{-3}$ от $n \cdot 10^{-2}$ до $n \cdot 10^{-3}$

*) Известковая и фосфатная функции организмов, как концентраторов кальция и фосфора возникли в ходе эволюции состава живого вещества и не свойственны протистам и бактериям. Наиболее древними функциями являются: 1) в виде аморфного CaCO_3 ; 2) в виде арагонита; 3) в виде кальцита; 4) в виде гипса; 5) в виде оксалата; (у *Acetabularia*); 6) в виде сульфоната сахара (у водорослей) (Haas); 7) в виде апатита; 8) в виде CaF_2 (шпата).

**) В крови взрослых содержание магния составляет от 1,7 до 2,6 мг в 100 куб. см; у детей — от 1,3 до 2,5 мг. При рахите грудных детей от 0,8 до 1,1 мг. *Littorina littorea* содержит от 333 до 510 мг Mg в 100 г живого веса, или $3,3-5,1 \cdot 10^{-1}$. Отношение $\frac{\text{Na}}{\text{Mg}}$ у *Littorina* равно $\frac{1}{1}$, у *Pecten* $\frac{6,5}{1}$ у *Ostrea* $\frac{14}{1}$ (McCange и H. Shipp. Journ. Marine Biolog. Association 19, 93 (1933). Раствор MgCl_2 0,5 моля в 1 л токсичен для *B. coli* (Winslow и Holland) A. Sohl. Mineral Metabolism—Calcium and Magnesium. Annual Review of Biochemistry, vol. II, 1933. Из 1 кг сухих листьев крапивы можно получить 6 г хлорофилла, содержащего 0,132 г магния. Соли магния, наряду с неорганическими фосфатами и адениловой кислотой являются ко-ферментами алкогольного брожения (N. v. Euler, R. Nilson, E. Auhagen). Кипяченый экстракт из мышцы утрачивает свои ко-ферментные свойства после удаления солей магния (Lohmann). A. Leulier. Bull. Soc. Chim. Biol. 15, 158 (1933).

¹⁾ Обильное отложение серы наблюдается в дрожжевых клетках при наличии в питательной среде сероводорода. Сера образуется при окислении сероводорода в процессе жизнедеятельности. (Г. Надсон и Н. Красильников). Водоросль *Iridea Laminarioides* (Rhodophyceae) содержит серу в виде натриевой соли серного эфира галактана Journ. Am. Chem. Soc. 55, 4163 (1933). W. Hess; L. Silberstein. Le soufre dans l'organisme des animaux. Bull. Soc. chim., 41, 41 (1927). Моделью извлечения серы из сероводорода может служить тайлокс-процесс

сведений придется ограничиться указаниями относительно максимумов и минимумов концентрации их в живом веществе. (см. табл. 7).

Ц А 7.

элементы з о л ы.

М а к с и м у м	
Название организмов	Содержание в живом веществе (в %)
Водоросли Coccolithophoridae, Chara foetida (5%) Chroococcaceae, Characeae, Anthozoa Coralinaceae, Lithothamnium (15%) Bac. calcis. Mollusca, Foraminiferae, Brachiopoda, Bryozoa	до 38
Литотамниевые водоросли 3,0%. Очень много в оливках и изюме.	до 2 (в муке 0,1248) (в молоке 0,0428 $MgCl_2$)
Nereocystis luetkeana Pelagophycus parra Fucus, Laminaria, Salicornia herbacea Сероводородные бактерии (Begiatoa, Thiobacillus)	до 3 до 1,5 до 84,16
Lingula, Thysanoessa inermis	до 7,08 (в сухом веществе)
Галофиты Диатомеи, Silicoflagellatae, Dictyochae, Heliozoa Polymorphina silica, Gracilariidae. Кремневые губки. Радиолярии	до 1 до 20

Копперса, состоящий в том, что сероводород из коксовых газов улавливается раствором оксисульфомышьяковокислого натрия, и затем этот раствор при аэрации выделяет элементарную серу с регенерацией поглощающего сероводород реактива. В Апшеронских нефтях содержание серы равно 0,2%, в Мексиканской оно достигает 4,6%, а в Пермской до 5,4%. Сера в нефтях находится в виде органических соединений: метил—этил—бутил—сульфидов и тиофанов (гидрированных тиофенов). (Thierry, Birch и Norris; Mc. Kittrick. Journ. Chem. Soc. London. 127, 2756 (1925); 848, 1934 (1925). Journ. Engin. Chem. 21, 585 (1929).

*** Фосфаты, имеющие огромное значение для растительного населения океана, для развития фитопланктона и для продукции моря в целом, находятся в морской воде в ничтожной концентрации, равно как и мышьяк.

В одном куб. м воды обнаружено от 11,4 до 35,5 мг P_2O_5 в зависимости от глубины; при чем самые высокие содержания P_2O_5 отвечают большим глубинам (до 2000 м). (Atkins и Harvey. The Biological Chemistry and Physics of sea water, 1929).

В панцире Astacus содержится 6,1—7,0% фосфата кальция; у Squilla 17,7%; ископаемые Paradoxides содержат от 17 до 20% фосфорной кислоты (Hicks). Фоссильные копролиты ихтиозавра заключают 50—75% $Ca_3(PO_4)_2$ и 5% $Mg_3(PO_4)_2$. Дерево, произрастающее в Нидерландской Индии, Tectona grandis, выделяет на стволе почковидные желваки, состоящие из фосфатов кальция и магния. В золе крови курицы содержится 26% фосфорной кислоты, в золе крови свиньи 12%, а в золе крови овцы 5% H_3PO_4 . Фосфор концентрируется в рогах оленя до 20% их веса в виде H_3PO_4 . Зола пшеницы содержит 40%, ржи—45% и гороха—36% фосфорной кислоты.

О. Stutzer und W. Wetzel. Phosphat-Nitrat. Die wichtigsten Lagerstätten der Nicht-Erde, 1932; L. Meyn. Die natürlichen Phosphate und deren Bedeutung für die Zwecke der Landwirtschaft. Leipzig 1893.

****) Kühn. Die Kieselsäure, 1926; Van Heurck. La Diatomiste 2, 125 (1898); E. King и V. Davidson. Biochem. Journ. 27, 1015 (1933).

К особенному накоплению в живом веществе способны, кроме углерода еще кремний и кальций¹⁾. Последние сосредоточены однако не в самой живой плазме, а во внешних или внутренних инертных отложениях, в раковинах и скелете. Это относится отчасти и к фосфору, а также к углероду, поскольку они удерживаются кальцием в раковинах и скелете в виде фосфорнокислого кальция и углекислого кальция. Все такие избыточные элементы инертных образований представляют собой продукты обмена, не отделившиеся от организма и приобретшие особое биологическое и механическое назначение.

6. Металлы.

В гораздо меньших концентрациях представлены в организмах металлы, наименование которых, а также местонахождение и количество приведены в таблице 8.

ТАБЛИЦА 8.

Металлы, встречающиеся в живом веществе.

Название элемента	Содержание элемента в разных организмах в ‰ от живого веса	
	в обогащенных организмах	■ обычных организмах
Железо ²⁾ .	<p>Железобактерии: <i>Leptothrix ochracea</i>, <i>Leptothrix polyspora</i>, <i>Spirophyllum ferrugineum</i> свыше 20 Инфузории. Фораминиферы. <i>Fucus</i>, <i>Cystoseira</i>, <i>Haplophragmium latidorsatum</i> 11,4 Лишайники. <i>Trapa natans</i> $6,0 \cdot 10^{-1}$ <i>Zostera marina</i> 10^{-1} <i>Reuniera</i> ($2,0 \cdot 10^{-1}$) <i>Permalia scruposa</i> 28,7 <i>Phalusia mamillaris</i> 9,52 (в золе) <i>Crenotrix ochracea</i> свыше 17,7</p>	<p>Растения ■ животные: от $n \cdot 10^{-1}$ до $n \cdot 10^{-3}$ Ряска $2 \cdot 10^{-2}$ Рыбы $5 \cdot 10^{-3}$ Насекомые: саранчевые $7 \cdot 10^{-2}$ В морской воде³⁾ 0,003—0,006 мг/л (Harvey); 0,06 мг/л (Wattenberg); 0,01 мг/л (Orton)</p>

¹⁾ В минеральном составе организма человека, на 70 кг веса содержится 3 000 г золы, в ней 1 000 г кальция и 100 г хлора.

²⁾ Изоморфный ряд химических элементов Fe, Cu, Ni, Co, Zn, Cd, представлен в организмах в виде особых органических комплексов, обладающих каталитическими и гормональными функциями. [W. Lintzel *Neuere Ergebnisse der Erforschung des Eisenstoffwechsels. Ergebnisse Physiol.* **31**, 844 (1931)]. Железо находится в составе ферментных систем. В организме существуют две железозферментные системы; одна чувствительна к цианидам,—она катализирует дыхание; другая менее чувствительна к цианидам,—она участвует в анаэробных процессах (брожениях).

³⁾ В морской воде обнаружено 52 химических элемента: H, O, Cl, Na, Mg, S, Ca, K, Br, C, N, B, Sr, F, Zn, Cd, Si, Ba, Rb, J, Li, Fe, P, As, Ag, Mn, Ni, Co, Bi, Ti, Pb, Sn, Mo, Ga, Au, Al, Ar, Cr, Cs, Nb, Cu, Pb, U, I, Tl, 85, 87, He, X, Kr, Ne, Ra.

Название элемента	Содержание элемента в разных организмах в ‰ от живого веса	
	в обогащенных организмах	в обычных организмах
Алюминий ¹⁾	Диатомовые водоросли. Папоротники: <i>Orites excelsa</i> 19,62 (в золе) <i>Lycopodium complanatum</i> свыше 50 Al_2O_3	Растения и животные: от $n \cdot 10^{-1}$ до $n \cdot 10^{-3}$ <i>Melolontha</i> $3 \cdot 10^{-2}$ <i>Cetonia aurata</i> $4 \cdot 10^{-1}$ Собака 10^{-4}
Марганец ²⁾	Диатомеи: <i>Cocconeis</i> <i>Craterellus coruncopioides</i> (гриб) Железобактерии. <i>Leptotrix polychaeta</i> <i>Secale cornutum</i> <i>Zostera maritima</i> <i>Trapa natans</i> , в 100 г зола 127,64 мг Моллюски: <i>Arion</i> 0,008 Муравьи $6 \cdot 10^{-2}$ Щитни (<i>Lepidurus</i> <i>arus</i>)	Растения. от $n \cdot 10^{-1}$ до $n \cdot 10^{-2}$ Животные: $n \cdot 10^{-4}$
Цинк ³⁾ *)	Растения: <i>Sterigmacystis nigra</i> около 1 <i>Thlaspi calaminare</i> (корни) 10^{-1} <i>Viola calaminaria</i> $5 \cdot 10^{-2}$ Галмейная флора до 10^{-1} <i>Clavaria aurea</i> 45,35 мг/кг живого веса <i>Hygrophorus conicus</i> 10,92 мг/кг ж. в.	Растения: от $n \cdot 10^{-3}$ до $n \cdot 10^{-4}$ <i>Fucus vesiculosus</i> $4 \cdot 10^{-4}$ <i>Tussilago farfara</i> $8 \cdot 10^{-4}$ Животные, от $n \cdot 10^{-3}$ до $n \cdot 10^{-4}$
Цинк . . .	Животные: <i>Astacus</i> (мышцы) $2,77 \cdot 10^{-2}$ " (печень) $3,66 \cdot 10^{-2}$	

¹⁾ В золе дуреновых углей, образовавшихся из ликоподиевых растений богатых алюминием и кремнием, содержится 50‰ Al_2O_3 ; в фузене, витрене и кларене содержание окиси алюминия в золе составляет всего от 6 до 9‰. В золе кларена находится 10,5‰ MgO , тогда как в фузене всего 1,3‰, а в витрене 1,87‰. Клареновые угли имеют листовое происхождение, и их магний принадлежал хлорофилу, которым повидимому палеозойские растения были особенно богаты. R. Lessing. Journ. Chem. Soc., 117, 256 (1920); Stopes и Wheeler. Monograph. on the Constitution of Coal. 1918; Proc. Roy. Soc. 90, 480 (1919).

²⁾ Марганец встречается в тканях богатых витаминами (Hargue, Mazé); он участвует в образовании хлорофила и стимулирует окислительные процессы; он также влияет на регенерацию гемоглобина.

³⁾ Цинк встречается в очень многих растительных объектах, как-то в овощах, плодах и т. д. (G. Bertrand и B. Benzou, Bull. Soc. chim. 45, 169 (1928); 13, 821, 1931). Цинк находится в значительном количестве у растений богатых хлорофиллом. Грибы, не содержащие хлорофила, не богаты цинком; цинк у криптогамных может иметь ближайшее отношение к процессам ассимиляции. Цинк является характерным элементом змеиных энзимов, обуславливая гемолитические свойства змеиного яда. (Delezenne. Thèse, Paris 1919). У грибов содержание цинка нарастает в зависимости от нуклеолитической их способности, и в особенности в зависимости от гемолитической способности их. *Hygrophorus conicus* лишен гемолитической способности, но заключает в себе сильный агглютинин. Гемолитические грибы обладают нуклеолитическим свойством и более богаты цинком, чем грибы негемолитические M. Mousseron и P. Faugoux. Bibliography on Heavy Metals in Food and Biological Material, III Zinc, The Analyst, 53, № 682 30 (1933); Bull. Soc. chim. biol. 14, 1235 (1932).

*) Цинк находится в связи с нуклеиновым обменом.

Название элемента	Содержание элемента в разных организмах в ‰ от живого веса	
	■ обогащенных организмах	в обычных организмах
Цинк . . .	Pecten (печень) $4,31 \cdot 10^{-2}$ Helix pomatia Молоки рыб Яды змей	
Медь ¹⁾ . .	Растения: ■ 1 кг золы до 510 мг Molinia coerulea (зола): 1675,8 мг/кг Грибы, дрожжи Животные: Octopus vulgaris (печень) 7620 мг/кг Sepia officinalis (печень) 3200 мг/кг Macrura (зола печени) 5‰, или 5000 мг/кг Lithodes 2,5, или 2500 мг/кг Anthea cereus $9,6 \cdot 10^{-3}$ Astacus, Mytilus edulis Ostrea, Helix pomatia, Pecten Pleuronectes platessa (камбала) Mugil cephalus (кефаль) Глазное яблоко быка (обогащение Cu и Ba)	Растения: В 1 кг золы до 180 мг Органы животных: кровь человека в 1 кг 1,21 мг печень детей в 1 кг 24 мг печень взрослых в 1 кг 4,0 мг мышцы 10-4 молоко $3 \cdot 10^{-4}$ Asterias rubens $2,35 \cdot 10^{-4}$
Кобальт ²⁾	Tunicata $2,24 \cdot 10^{-5}$ Лангуст (без панцыря) $2 \cdot 10^{-4}$; 2 мг/кг Archidoria tub. (печень) $3 \cdot 10^{-3}$ (никкель отсутствует) Перья птиц $7,5 \cdot 10^{-5}$, или 0,75 мг/кг Печень (человека, быка); 250 мг/кг или $2,5 \cdot 10^{-3}$ В золе Poa pratensis (голубая трава в Кентуки) Zostera marina Мхи $1,6 \cdot 10^{-5}$	Органы животных: от $5 \cdot 10^{-5}$ до $4 \cdot 10^{-6}$ Морковь: 0,002 мг на 1 кг Рис: 7,006 мг

¹⁾ Медь, равно как цинк и железо, откладывается в печени зародышей животных и расходуется во время лактации. Медь найдена в пигменте перьев Musofagidae и в порфирине. Медь вызывает ускорение регенерации гемоглобина (Journ. Biol. Chem. 1927 — 1929).

Дифтерийный токсин содержит в значительном количестве медь и железо, которые находятся в виде железо-медного порфиринового комплекса, обуславливающего токсическое действие токсина (Coulter и Stone). Норма выделения меди организмом человека колеблется от 0,4 мг до 0,7 мг в сутки; определение меди лучше всего учитывается колориметрически с диэтилдитиокарбаматом натрия. [J. Rabinowitch. Journ. Biol. Chem. 100, 479 (1933)]. При определении меди по цистеиновому методу Warburg'a в злокачественных новообразованиях обнаружено меди менее, чем в эмбриональных тканях [S. Zondek и M. Vapdman. Deutsch. med. Wochenschr. 59, 91 (1933)]. Голубой цвет морской воды объясняют нахождением в ней ничтожных следов медных солей аминокислот (Haber). Аминокислоты обнаружены в воде озер Wisconsin и Michigan в количестве 13 мг в 1 куб. м. Найдены триптофан, тирозин, гистидин, аргинин, цистин (4 мг); в глубоких слоях озера Mendota содержание аминокислот выше, чем в поверхностных, где встречены также амины, амиды и пурины. (Peterson, Fred, Domogalle. Journ. Biol. Chem. 63, 287).

²⁾ Кобальт и никкель в своем метаболизме связаны с функциями селезенки и инсулинового аппарата (Bertrand). В организме японцев не найдены даже спектрально ни никкель, ни кобальт, но зато найден висмут, не встречающийся у европейцев (Okajima).

Название элемента	Содержание элемента в разных организмах ■ % от живого веса	
	в обогащенных организмах	■ обычных организмах
Никкель . .	В организмах: от 90 до 135 γ в 1 кг (или от 9 до 13,5 · 10 ⁻⁶) Palinurus (без щита): 100 γ, или 10 ⁻⁴ Молюски 45 γ, или 4,5 · 10 ⁻⁵ Tunicata 1,7 · 10 ⁻⁵ Echinus vulgaris (мох) 10 ⁻³ Перья птиц 3 · 10 ⁻⁵	В органах животных: от 9 · 10 ⁻⁶ до 2 · 10 ⁻⁶ В моркови, луке, картофеле, шпинате, латуке, кresse, томате, бобах и в зернах злаков до 10 ⁻⁵
Ванадий ¹⁾ .	Lemna minor 2,9 · 10 ⁻⁴ Aspidium, Filix, Silene 2,9 · 10 ⁻⁴ Phalusia obliqua 3 · 10 ⁻² Sticopus 6 · 10 ⁻³	Ультраследы в золе свекловицы, тополя, виноградной лозы, пихты, граба, дуба, ели, конопли, ратании. В железисто-марганцевых конкрециях (0,04). В торфах, углях, нефти, асфальтах. В морских илах (0,01 — 0,06). В молоке коровы.
Свинец ²⁾	■ золе некоторых альпийских трав 3,56 Molinia coerulea (зола злака) 2,0 Randia dumetorum (семена) 2 · 10 ⁻² Ива (зола) заболонь 0,48; сердцевина: 3,1; древесина: 1,73 Сосна (зола) 0,13 Печень, селезенка: 2 · 10 ⁻⁶ Морские животные и растения Яйца птиц и насекомых	Ультраследы: в золе крови органов человека 10 ⁻⁴ , в золе мочи 8 · 10 ⁻³ . В золе бука, березы, ржи. В пищевых веществах ²⁾ В моче 0,02—0,08 мг/л, в кале 0,03—1 мг/кг. Выделение в сутки 0,25—0,38 мг. В женском молоке 0,05 мг/л.
Олово . . .	В органах человека от 0,4 до 9,48 мг в 1 кг, или 4 · 10 ⁻⁵ — 9,48 · 10 ⁻⁵ Печень быка, лошади, барана 0,1376 г в 1 кг; почки 0,0033 мг; легкие 0,6316 мг; селезенка 0,4678 мг; мозг, сердце 0,019 мг, или от 1,9 · 10 ⁻³ до 6,3 · 10 ⁻²	Ультраследы (менее 10 ⁻⁶) в органах животных, в мышцах языка. В золе растений, торфа, бука, березы, дуба. В золе ламинарий. В золе молока.

¹⁾ О нахождении ванадия и никкеля в нефтях см. E. de Golyer. Econ. Geology **19**, № 6 (1924) В. А. Зильберманц. Нефтяное Хозяйство, 1927 № 6. Состав золы бакинской нефти (ванадий). В золе нефти из Оклахомы содержится 22,1% V₂O₅ и 5,9% NiO. Накопление ванадия в кирах и гудронах — продуктах окисления и испарения нефти — обусловлено способностью нефти растворять ванадиевые соединения, накопленные в породах благодаря организмам. Накопление ванадия в теле асцидий и голотурий и в виде минералов типа фольбортита см. A. Phillips. Possible source of vanadium in sedimentary rocks. Amer. Journ. of Science 1918. M. Henze, Untersuchungen über das Blut der Ascidien. Zeit. physiol. Chem. **72**; M. Henze. Zeit. physiol. Chem. **213**, 125 (1932). Phillips допускает преобладание ванадиевых организмов в девоне. Н. А. Орлов и В. Л. Успенский. Ванадий в углеобразных битумах. Журнал прикладной химии, **6**, № 5. 1010 (1933).

²⁾ Bibliography on Heavy Metals in Food and Biological Material. I Copper; II Lead. The Analyst. **57**. № 680 и № 681 (1932). Так называемый нормальный свинец отлагается не в органах, а в костях; содержание свинца составляет около 0,25 мг в 3 г золы костей (F. Wegrauch и H. Müller); Journ. of Ind. Hyg. **15**, 290 (1933).

Название элемента	Содержание элемента в разных организмах ■ % от живого веса	
	■ обогащенных организмах	в обычных организмах
Серебро . .	<i>Fucus seratus</i> 10-5 Грибы 5 · 10-3	Ультраследы: кровь быка, водоросли. <i>Mytilus</i> . Зола растений.
Золото ¹⁾ . .	Мозг телят 1,5 · 10-4 <i>Micrococcus cimlarius</i> , <i>Aspergillus niger</i> (способны жить в растворах золота 1,4 · 10-1) <i>Lonicera confusa</i> (жимолость)	Ультраследы: водоросли, раковины устриц. Планктон. Зола токайского вина и рейнвейна. В морской воде 3 · 10-10
Молибден *)	Печень крыс 10-5 Яйца 3 · 10-6 Мясо 10-5 Водоросли 1,6 · 10-5 <i>Azolla</i> (пресноводное растение) 1,1 · 10-5, живущее в симбиозе с <i>Anabaena azollae</i> ; в воде 9 · 10-8 В горохе и бобах от 3 до 9 мг на 1 кг Селезенка 1,5 мг	Ультраследы (менее 10-6). Во всех организмах. Дуб, <i>Hydrastis</i> . Овес, чечевица. Грибы. В морской воде, в почве. В воде 0,0009 — 0,021 мг в 1 л. В почве от 0,1 до 0,3 мг на 1 кг. В крови 0,03 — 0,14 мг

Огромное обогащение испытывают в некоторых организмах железо и алюминий, обычно встречающиеся в организмах в пределах десятых и тысячных долей процента. Цинк и марганец достигают только в редких случаях накопления до 1% от живого веса. Медь, кобальт и никель, находящиеся повсюду в виде следов, в некоторых организмах и в отдельных органах достигают концентраций, уловимых методами химического анализа. По отношению к ванадию это наблюдается в исключительных редких случаях; от ультра- или спектро-следов ванадия в обычных организмах мы у фауний видим обогащение до величин в сотые процента от живого веса. Свинец и серебро обнаружены спектральным анализом в крови и в золе органов человека и животных; олово найдено в золе растений; золото встречается в устрицах, водорослях и бактериях. Кадмий обнаружен в печени *Pecten maximus*. Есть указание относительно нахождения ртути и вольфрама в организмах растений и животных. В золе каменных и древесных углей было обнаружено содержание бора от 0,1 до 10% и германия от 0,01 до 0,5%. В золе шунгита найдены молибден и ванадий. В мансфельдских медистых сланцах встречается рений.

¹⁾ По данным F. Haber'a содержание золота ■ морской воде составляет в среднем 4 · 10-9 г в килограмме; как максимальное количество наблюдалось 59 · 10-9 г. Золото не находится в морской воде ■ состоянии раствора, а рас- пределено в виде грубой суспензии; оно находится во взвешенном состоянии как составная часть минеральной мути или планктонов. (F. Haber. Das Gold im Meere. Zeit. Ges. f. Erdkunde zu Berlin, Erg.-Heft III, 1928).

*) Молибден способствует фиксации элементарного азота микроорганизмами Rec. Trav. chim. Pays Bas, 51 [4], 549 (1932); H. ter Meulen. Nature, 130, 966 (1932); L. Birch-Hirschfeld. Arch. Mikrobiol 3, 341 (1932); Burk, Lina Weaver и Horner, Soil Sci. 33 413, 455 (1932).

В особую группу элементов выделены некоторые металлоиды их нахождение приведено в таблице 9.

ТАБЛИЦА 9.

Металлоиды, встречающиеся в живом веществе.

Название элемента	Содержание элемента в разных организмах в ‰ от живого веса	
	в обогащенных организмах	в обычных организмах
Мышьяк *) .	Laurencia 10 ⁻⁴ Устрица 7 · 10 ⁻⁵ Печень быка 1,1 · 10 ⁻² до 4,7 · 10 ⁻² В волосах здоровых людей 0,03 мг в 100 г; в случае мышьякового отравления 2,2 мг в волосах и 13 мг в ногтях, спустя 16 дней (van Itallie) Богаты мышьяком Japan, Laurencia, Wrangelia из родофицей теплых морей.	Около 10 ⁻⁵ — 10 ⁻⁶ Laminaria 5 · 10 ⁻⁵ ; Манс 4 · 10 ⁻⁶ . В почвах, пищевых веществах, в семенах. Клевер 10 ⁻⁵ . Овес, рена, табак от 6,1 · 10 ⁻⁶ до 10 ⁻⁴ . Во всех органах 10 ⁻⁵ . Шука 10 ⁻⁶ . Яйцо 3 · 10 ⁻⁷ . Мясо морских рыб. Камбала Mytilus edulis
Иод ¹⁾ **) .	Треска 5 · 10 ⁻⁴ Устрица 3 · 10 ⁻⁵ ; рак 8 · 10 ⁻⁵ Anthozoa (Gorgonia Cavolini) 1 · 10 ⁰ Морские губки 10 ⁻¹ Fucus 3 · 10 ⁻² ; Laminaria 2 · 10 ⁻¹ Щитовидная железа 0,5 (в тироксине 65‰ иода). Альционариевы полипы n · 10 ⁻¹ Диатомовый планктон 4 · 10 ⁻³ Каланусовый планктон 9 · 10 ⁻⁴ В рыбной муке содержится от 38,1 до 41,3 г иода в 1 г.	Растения от 10 ⁻⁶ до 10 ⁻⁷ Животные от 10 ⁻⁴ до 10 ⁻⁵ Пчела 10 ⁻⁶ Кровь собаки от 19 до 54 г 1,9—5,4 · 10 ⁻⁴

*) Мышьяк связан с нуклеиновым обменом. Количество мышьяка у наземных растений пропорционально содержанию в них хлорофилла.

¹⁾ A. Mayrhofer и A. Wasitzky. Biochemische Studien über das Vorkommen kleiner Mengen von Jod und Fluor im Organismus. Biochem Zeit. **204**, 76 (1929); K. Scharer. Biochemie des Jods. Oppenheimers Handbuch Biochem. Erg-Band. **282** (1930); Th. Fellenberg и M. Steiner. Das Jod. Mikrochemie **7**, 242 (1929), Th. von Fellenberg. Vorkommen und Bedeutung des Jods in der Natur. Chem. Weekbl. **30**, 250 (1933); H. Cauer. Das Jod der Luft, sein chemisches Verhalten und seine bioklimatische Bedeutung, 1933.

Буровые воды нефтеносного месторождения на острове Челекене содержат значительное количество иода, а также радий (до 27 мг в тысяче куб. м) (Щитович). Из одной тонны сухих водорослей Laminaria получается 2 кг иода, 70 кг маннита, 150 кг альгина (агара), 80 кг калийных солей и 600 кг кормовых отходов; В. А. Виноградов. Иод и его получение в Северном крае. Труды центральной лаборатории Североиода, 1933.

) При исследовании различных частей мозга человека, собаки и кролика на содержание иода по способу Fellenberg'a было констатировано, что tuber cinereum заключает в два раза больше иода, чем большой мозг, и в три раза больше, чем малый мозг. Наряду с гипофизом tuber cinereum представляет собою наиболее богатую иодом часть мозга. [A. Sturm и R. Schneeberg Zeit. f. ges. exper. Medizin, **86, 665 (1933)]. Ламинарии у берегов Бретани выделяют из своих вакуолей элементарный иод (Голенкин), это явление обусловлено наличием иодоксидазы, способной расщеплять иодистоводородные соли (Robertson, Gertz). S. Suneson. Zeit. physiol. Chem. **213**, 270 (1931),

Название элемента	Содержание элемента в разных организмах в ‰ от живого веса	
	в обогащенных организмах	в обычных организмах
Бром ¹⁾ ***	<p>Anthozoa до 4 (в золе)</p> <p>Зола скелета <i>Gorgonia antipathes</i> 35</p> <p><i>Fucus</i> (зола) 0,68 или $6,8 \cdot 10^{-1}$</p> <p><i>Odontalia edentata</i> (красная водоросль) $6,67 \cdot 10^{-1}$</p> <p>Щитовидная железа человека (сухое вещество) от 1,9 до $3,5 \cdot 10^{-2}$</p> <p>В гипофизе человека от 15 до 30 мг на 100 г живого веса (отношение Br и J равно 100 к 1).</p> <p>C мочей выводится от 0,3 до 0,75 мг на 100 кг</p>	<p>Морские организмы 10^{-2} — 10^{-3}</p> <p>Сухопутные организмы 10^{-4} — 10^{-5}</p> <p>Печень (сухое вещество) $2,5 \cdot 10^{-2}$</p> <p>Мозг (живой вес) $1,5 \cdot 10^{-3}$</p> <p>Свежая икра камбалы $2,2 \cdot 10^{-3}$</p> <p><i>Buccinum tenuis</i> $3,7 \cdot 10^{-3}$</p> <p><i>Pandalus borealis</i> $1,07 \cdot 10^{-2}$</p> <p><i>Aphuris sarsi</i> $1,5 \cdot 10^{-3}$</p> <p><i>Monostroma fuscum</i> (зеленая водоросль) $1,6 \cdot 10^{-3}$</p> <p><i>Ascophyllum nodosum</i> (бурая водоросль) $1,5 \cdot 10^{-2}$</p> <p>Морская вода 10^{-3}</p> <p>Белая мышь: 10,11 мг в 100 г сухого вещества</p> <p>В органах птиц от 0,05 до 0,84 мг на 100 г живого веса (A. Damiens).</p> <p>Ультраследы:</p> <p>В сухих органах от $0,9 \cdot 10^{-7}$ до $1,6 \cdot 10^{-7}$</p> <p>Кровь, моча</p> <p>Во всех тканях 10^{-7}</p> <p>В морской воде 0,3 мг л.</p>
Фтор ****)	<p>Кости 0,35‰ CaF_2</p> <p>Чешуя рыб $5,9 \cdot 10^{-3}$</p> <p>Шерсть, перья, зубы, эмаль, волосы</p> <p>Ячмень (зола) $3,6 \cdot 10^{-1}$</p> <p>Желток яйца 10^{-3}</p> <p><i>Madrepora palmata</i> 26,62‰ MgF_2</p> <p><i>Astrae</i> 0,85‰ CaF_2 и 4,31‰ MgF_2</p> <p><i>Meandrina</i> 15,0‰ CaF_2 и 23,2‰ MgF_2</p>	

¹⁾ Содержание брома в воде океана по данным экспедиции Challenger'a определено в количестве 0,188‰ в сухом остатке, тогда как содержание хлора равно 55,292‰. [W. Dittmar. Report on the scientific results of the voyage of H. M. S. Challenger 1873 to 1876. Physics Chemistry 1, 203 (1884). W. A. Herdman. Founders of oceanography and their Work. An Introduction to the Science of the sea London 1923].

Морская вода содержит в среднем 54 мг брома в литре. В области распространения морских растений наблюдается обеднение морской воды бромом и иодом и концентрирование этих элементов в водорослях и в планктоне (K. Nat. terer). В золе водорослей найдено от 0,36‰ до 0,80‰ брома. *Fucus serratus* содержит 1,07‰; *Laminaria digitata* 0,80‰; *Ascophyllum nodosum* однако лишь следы. *Zostera marina* содержит 0,06‰ брома, 36,39‰ хлора и вообще не имеет иода. [H. Kylin. Zeit. physiol. Chem. 186, 71 (1930)].

Горгонии (21 вид) содержат брома от 0,59‰ до 2,61‰ в сухом веществе; *Primmoidae* от 2,94‰ до 3,76‰ (отношение Br:J:Cl равно 235:9:8). (O. v. Deines. Vorkommen des Broms. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: E. Wolff. Aschenanalysen 1871 ■ 1880.

****) Бром оказывает влияние на кровяное давление и на пуриновый обмен (A. Capelli).

*****) Физиологическое действие фтора см. F. Mc. Clure. Physiol. Rev. 13, 277 (1933); R. Klement, Naturwissenschaften, 21, 664 (1933); Zeit. physiol. Chem. 184, 132 (1929); 213, 263 (1932); W. Armstrong, Journ. Amer. Chem. Soc. 55, 1741 (1933); H. Willard и O. Winter, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5, 7 (1933).

7. Реже в

Кроме упомянутых вать химическими мето еще многие элементы. Перечисление этих боле

Редкие элемент

Название элемента	На
Аргон	Мираена содержит 0,4 куб. см в кууме, по с мозга—0,85 в гемоглоб Contr. rend.
Бор ²⁾	В моче жвач животных.

¹⁾ W. Heubner. Der Ergebnisse über Vorkommen nisse der Physiologie 24, 4 und Kaminers Handbuch de buch der Biochemie 1, 1 (1925). A. Shohl. Mineral wechsel. Oppenheims Handb. Mitolo. Metalli e metallo significato biologico; metodi Der Mineralstoffwechsel. софил. элем. Фун весия морской воды, как Bonatani (A. Kroggh, L. H. Peters. Zur Geochemie 402, 528; Proc. Nat. Acad. S. Бор в количестве 0,01 морской

Все выше рассмотренные 4 элемента (мышьяк, иод, бром, фтор) в виде следов находятся во всех тканях и органах; в отдельных органах, главным образом печени (As ■ Br), щитовидной железе (Br и J) волосах и чешуе (F) наблюдаются обогащения во много раз, например с 0,00009 мг до 59,9 мг на 100 г сухого вещества для фтора. В золе некоторых организмов преобладает MgF_2 и CaF_2 , достигая 53% всей зола.

Особенно интересно обогащение иода. Выражая знаком γ единицу, равную $1/100$ мг, мы имеем, например, концентрацию иода в 1 кг живого вещества: для форели в 36 γ , для лишайников 500 γ , *Protococcus* 2420 γ , *Laminaria* до 900 000 γ , для губок 3 870 000 γ . Ежедневное поступление иода в организм человека равно 40 γ , почти столько же выделяется иода из организма.

7. Реже встречающиеся элементы¹⁾.

Кроме упомянутых выше элементов, которые можно дозировать химическими методами, в живом веществе присутствуют еще многие элементы, преимущественно в виде спектроследов. Перечисление этих более редких элементов дано в таблице 10.

ТАБЛИЦА 10.

Редкие элементы, встречаемые в живом веществе.

Название элемента	Нахождение элемента и его дозировка
Аргон	Мигаена содержит в плавательном пузыре: 1,87 — 1,92%, тогда как содержание аргона в воздухе равно 0,94%; в крови лошади: 0,4 куб. см в 1 000 куб. см; 0,9802 г дрожжей, высушенных в вакууме, по сжигению дали 0,30 куб. см аргона; 1 г бараньего мозга—0,86 куб. см; 1 л бычьей крови—0,84 куб. см; в фибрине и в гемоглобине аргона нет. (Pictet, Scherrer et Helfer. <i>Comp. rend. Ac. Sc.</i> 181, 236). В пузыре <i>Syphonobranchus</i> 1,94%.
Бор ²⁾	В моче жвачных 0,0086 г в 1 000 куб. см; в костях, мясе морских животных. Кролик в 7 000 г содержит 1 мг бора или $1,4 \cdot 10^{-50}$ %;

¹⁾ W. Heubner. *Der Mineralbestand des Körpers*. 1931; K. Spiro. *Einige Ergebnisse über Vorkommen und Wirkungen der wenig verbreiteten Elemente*. *Ergebnisse der Physiologie* 24, 474. W. Heubner. *Der Mineralstoffwechsel*, Dietrich und Kaminers Handbuch der Balneologie. 2, 181 (1922). Oppenheimers Handbuch der Biochemie 1, 1 (1908); 4, 561 (1911); 4, 238 (1911); 8, 183 (1925), 8, 256 (1925). A. Shohl. *Mineral metabolism*, *Physiol. Rev.* 3, 509 (1923); S. Zondek und Bandmann. *Hormone und Vitamine in ihren Beziehungen zum Mineralstoffwechsel*. Oppenheimers Handbuch der Biochemie, Erg.-Band. 453 (1930); Michele Mitolo. *Metalli e metallodi non comuni negli organismi. Presenza e distribuzione; significato biologico; metodi analitici*. Roma, Fisiologia e medicina, 1932. K. Klinker. *Der Mineralstoffwechsel*. *Physiologie und Pathologie*, 1931.

²⁾ Бор преимущественно связан с морскими отложениями; он является талассофильным элементом. Функция бора состоит в поддержании щелочного равновесия морской воды, как буферного вещества, наряду с карбонатами и бикарбонатами (A. Krogh, L. Henderson и E. Cohn). V. M. Goldschmidt и B. Peters. *Zur Geochemie des Bors*, *Nachrichten Ges. Wiss. zu Göttingen*, 1932 402, 528; *Proc. Nat. Acad. Scienc. Washington* 2, 618 (1916).

Бор в количестве 0,0005 мг вызывает прорастание пыльцевых зерен т. о. пической морской розы *Nymphaea*, являясь как бы специфическим возбудителем или минеральным гормоном прорастания. В золе нектарной жидкости содержится 1% B_2O_3 (Schmucker).

Название элемента	Нахождение элемента и его дозировка.
Бор	в органах человека (в печени, селезенке, яичниках, почках). В золе <i>Laminaria saccharina</i> 1% B_2O_3 ; <i>Fucus vesiculosus</i> 1%; <i>Lithophyllum cristatum</i> 0,05%; Мадрепоровые кораллы: <i>Lophohelia anthophyllides</i> 0,1%; <i>Porites clavaria</i> 0,05%; <i>Octocorallia</i> : <i>Isidella lufotensis</i> 0,005%; <i>Corallium rubrum</i> 0,05%; <i>Heliolites</i> (силурийский) 0,005%. В золе твердых частей морских животных <i>Echinus esculentus</i> 0,01%; <i>Nautilus pompilius</i> 0,001%; <i>Pinna squamosa</i> 0,0005%; Радиолариевый ил: 0,05%; глобигериновый ил: 0,05%. Фоссильная кремневая губка <i>Ferea polystoma</i> : 0,005%. Лимнические озерные руды: 0,0005%. Карбоновый глинистый шифер с пресноводной фауной (<i>Carbonicola ovalis</i> , <i>Anthracomya carbonifera</i>) от 0,1 до 0,5% B_2O_3 . Зола гороха 0,5%; зола пшеничного зерна 0,01%. Концентрация бора растениями достигает 500 раз; в почве 0,001—0,0005%; в золе бука 0,5% B_2O_3 .
Барий	<i>Echinodermata</i> , <i>Brachiopoda</i> , <i>Mollusca</i> , <i>Xenophyophorae</i> . В растениях: от 0,0096% до 0,7% на сухое вещество. Во всех органах, особенно в костях. В сетчатой оболочке глаза быка, в костях рыб. Картофель, банан, лимон (0,0435%); вишня 0,0392%, тутовая ягода 0,0696%, липа 0,0152%, слива 0,0372%.
Висмут	<i>Laminaria</i> ; в органах японцев.
Церий ¹⁾	Моча человека. Зубы лошади: 0,7% Се; ■ золе кошки.
Лантан	Из 1 кг костей выделено в виде оксалата 0,003 г Се и La. <i>Litothamnion</i>
Неодим	Кости.
Хром	Пихта, виноградная лоза, дуб, тополь, бук. Плоды <i>Illicioides micropata</i> (в золе 0,016% Cr_2O_3), ■ золе плода розы 0,0005%. Медицинские травы: спектро следы.
Цезий	<i>Fucus</i> , свекловица, листья табака. Спектроследы в золе от 600 л. мочи.
Рубидий ²⁾	<i>Laminaria flexicaulis</i> . Дубовая кора. Зола свекловицы 0,5%. Репка: в 1 кг золы 1,75 мг. <i>Salicornea herbacea</i> 1,24 · 10 ⁻⁴ . В ячмене 1,09 · 10 ⁻⁸ . Табак, чай, какао, кофе, фасоль 1,65 · 10 ⁻⁸ . В молоке (Wright и Papish). В золе мочи от 600 л (спектроследы).
Бериллий *)	В грибах; ■ <i>Laminaria</i> ; ■ лишайниках <i>Pannelia saxatilis</i> , <i>Xanthoria parietina</i> .
Литий **)	Зола табака 1,33%. Кожица грибов. Кожица свекловицы, ячмень, ветви померанца. <i>Hippoglossus americanus</i> (палтус). <i>Talyctrum</i> , ячмень. Моча, легкие новорожденных. <i>Odontoglossum</i> (шишки орхидеи) кости, зубы.

¹⁾ В Хибинах в Лопарской долине открыт минерал, содержащий 75% угля, при сжигании которого получают редкие земли.

²⁾ Сопровождает калий (Ramage, Fox, Sheldon).

*) Если к нормальной диете Bills'a, содержащей все нужные пищевые компоненты, а также витамины, прибавить некоторое количество карбоната бериллия, то наступает типичный рахит; прибавление фосфата бериллия однако не вызывает бериллиевого рахита. Действие бериллия состоит в извлечении им фосфорной кислоты из эритроцитов, кровяной плазмы и костей, а также в угнетении функций костной фосфатазы [H. Kay и B. Guyatt. Nature, 131, № 3309, 468 (1933)]. Введение в организм солей кадмия также вызывает явления рахита.

**) Связан с обменом фосфора.

Название элемента	Нахождение элемента и его дозировка.
Галлий	Ламинарии, спектрально. В крови высших животных. В углях. В кораллах
Германий ¹⁾	В ламинариях и литотамниевых.
Скандий	Свекловица, спектрально.
Стронций ²⁾	В скелете радиолярий, в морских раковинах. В отолитах рыб, в костях голубей. Полихеты, молюски. Собака (кости, мясо, печень): от 2 до 3% Sr в золе. Жемчуг, кораллы, перламутр, раковина <i>Helix</i> . Свекловица (в золе) 0,0206%. Водоросли. <i>Podocanelius</i> (зоопланктон).
Селен ³⁾	<i>Micrococcus selenicus</i> . В золе <i>Sium latifolium</i> , <i>Pastinaca sativa</i> . На берегах сточных каналов у минерального источника La Roche Posay Taboury. В иле Кильской бухты (Brenner) у литотамниевых водорослей, а также в метеорных водах Швейцарии и в вонючих известняках (повидимому в виде H_2Se), в ядовитых пшеницах 6 — 12 мг/кг (W. Robinson). В почве 0,3 мг/кг.
Ниоб	Обнаружен в золе сардин (спектральным анализом).
Титан ⁴⁾	В организмах от 10^{-3} до $10^{-4}\%$. Обогащены титаном луговые травы, злаки, бобовые растения. <i>Lemna minor</i> $5 \cdot 10^{-5}\%$. <i>Bryodema</i> (саранчевое) $1,3 \cdot 10^{-3}\%$ живого веса. <i>Lithothamnium</i> $2 \cdot 10^{-3}\%$. <i>Rodamina</i> (корненожка) $1,5 \cdot 10^{-3}\%$. Футляры железобактерий $10^{-2}\%$. В 1 кг золы в мг: овес (35), маис (109), рис (149), артишок (303), земляника (967), маис (2332), бобы какао (878). Древесина дуба 0,31% в золе. <i>Fucus</i> . Ламинарии. Табак. <i>Pelvetia</i> . <i>Himanthalia</i> . <i>Ascophillum</i> . Кости рогатого скота: 0,0196% в золе. <i>Cystoseira</i> . <i>Aspergillus</i> . <i>Equisetum arvense</i> : 0,071% TiO_2 в крови человека, в мясе быка 0,013%, в кораллах
Таллий ⁵⁾	В свекловице, винограде, цикории, табаке, водорослях; в кельпе (съедобных сухих водорослях).
Циркон	Черный перец; растения (спектроследы).
Радий	Сок из <i>Betula alba</i> ; в 1000 кг сока от 5,2 до $9,4 \cdot 10^{-12}$. <i>Acer platanoides</i> : от 4,65 до $5,72 \cdot 10^{-12}$. Мозг, легкие, сердце, печень. Кенаф $8,7 \cdot 10^{-12}$; <i>Ruppia</i> $6,0 \cdot 10^{-12}$. <i>Bact. mycoides</i> . Дубовые листья $5,8 \cdot 10^{-12}$. <i>Lemna minor</i> : $9,4 \cdot 10^{-12}$ при 92,1% воды. <i>Melampyrum nemorosum</i> : $3,53 \cdot 10^{-4}$. <i>Rumex obtusifolius</i> : $1,70 \cdot 10^{-11}$. <i>Stellaria holostea</i> : $1,73 \cdot 10^{-11}$. <i>Vaccinium myrtillus</i> (черника): $2,23 \cdot 10^{-11}$. В золе печени: $8,0 \cdot 10^{-14}$ Ra; во всей печени человека находится: $1,3 \cdot 10^{-10}$ z Ra.
Мезоторий	В растениях $19 \cdot 10^{-5}\%$.

1) Сопровождает кальций.

4) V. M. Goldschmidt. Ueber das Vorkommen des Germaniums in Steinkohlen. Nachrichten von der Gesellschaft d. Wissenschaft zu Göttingen, 1930 III.

1) Селен добывается из илов сернокислотных заводов и из анодных шламов. Селен сопутствует сере и повидимому встречается в организмах чаще, чем предполагают, но нет надежных способов его обнаружения. W. Robinson. Journ. off. agric. Chemists, 16, 423 (1933).

2) Титану приписываются также функции окислительного катализа.

3) Выпадение волос у детей при чесотке при инъекции уксуснокислого таллия обусловлено повреждением корней в луковиц, но спустя 1 месяц они регенерируют, и волосы снова вырастают.

Методы ультрамикрoанализа.

Рентгеноспектроскопия¹⁾ и эмиссионный спектральный анализ дают возможность открытия необычайно малых количеств химического элемента (напр. гафния, рения, мазурия). За последнее время спектроскопия становится методом не только качественного, но и количественного определения элементов (Geilach и Scheibe²⁾). Однако и химические методы часто не уступают в чувствительности методам физическим (F. Hahn³⁾). Магний при помощи 1·2·5·8-тетраоксиантрахинона обнаруживается в количестве 10⁻⁹, никкель с диацетилдиоксидом в количестве 5·10⁻¹⁰, кальций с калийферроцианидом и хлористым аммонием в количестве 5·10⁻⁷. Серебро в виде ничтожных количеств указывается диметиламинобензилденроданином (Feigl) и т. п. (См. Оболенский). Применение органических соединений для анализа химических элементов).

При помощи флуоресценции в ультрафиолетовом свете возможно открытие хинина в количестве 10⁻⁸, эскулина 10⁻⁹ и уранина 10⁻¹⁰ (A. Kitsching). Применение флуоресцентного микроскопа Haitinger-Reichert'a показало, что весьма многие химические соединения обнаруживают флуоресценцию вследствие наличия в них флуоресцирующих примесей.

Для количественного определения ультраследов химических элементов и даже органических соединений находят применение спектрофотометрический метод титрования флуоресцирующих веществ по Bayle, Fabre и George, а также объемный анализ при помощи флуоресцирующих индикаторов, разработанный Volmar'ом⁴⁾. Для открытия и количественного учета ультраследовых количеств химических элементов начинают применяться особые ультраультраметоды, напр., магнетооптический Alisson'a⁵⁾ и особенно полярографический метод, разработанный Хейровским и дающий возможность без израсходования вещества и в течение весьма короткого времени (несколько минут) при наличии всего лишь 0,1 куб. см раствора обнаружить содержание того или иного вещества в количествах до 10⁻⁶ грамм-эквивалентов и литре. Чувствительность магнетооптического метода достигает 10⁻¹, но он пока несколько субъективен.

Принцип полярографического метода состоит в автоматическом регистрировании кривых напряжения тока при электролизе с подвижным капельным ртутным катодом и с неподвижным ртутным анодом. При электролизе испытуемого раствора напряжение тока на ртутных электродах непрерывно растет и может быть записано на светочувствительной бумаге в виде особых полярограмм при посредстве весьма чувствительного зеркального гальванометра.

Графическое исследование полярограмм дает возможность определить не только род химического элемента, но и количество его. Кроме того одновременно определяется несколько катионов, весьма трудно отделимых друг от друга обычными аналитическими способами.

Полярографически могут быть анализируемы все редуцируемые анионы и нейтральные молекулы⁶⁾.

Полярографический метод уже находит себе применение в заводской практике как метод рапид-или экспресс-анализа для обнаружения минимальных следов посторонних веществ в химических, медицинских и фармацевтических препаратах, для установления чистоты дистиллированной воды, растворимости стекла в воде и т. д. Полярографический метод открывает наличие 0,0001% протеина⁷⁾

¹⁾ N. H. Mo x n e s. Quantitative chemische Analyse mittels der Absorption der Röntgenstrahlen. Leipzig. 1931. Naturwissenschaften **19**, 25 (1931). R. Fresenius. Успехи аналитической химии. (Поиски следов) Angew. Chem. **46**, 615 (1933); C. Mitchell. Recent Advances in Analytical Chemistry.

²⁾ P. W. Danckwart. Lumineszenzanalyse im filtrierten ultravioletten Lichte, 1929.

³⁾ Mikrochemie. **10**, 117 (1931); **10**, 313 (1931);

⁴⁾ Chemie et Industrie **17**, 179; Arch. Phys. Biol. **6**, 67. Bull. Soc. Chim. Fr. (4), **53-54**, 385 (1933).

⁵⁾ Phys. Rev. **20**, 66 (1927); **31**, 313 (1928); **35**, 124 (1930); **43**, 1 (1933); Journ. Amer. Chim. Soc. **52**, 3796 (1930). Ind. Engin. Chem. Analyt. Ed. Vol. **4**, 9, (1932).

⁶⁾ S. Prät. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden; E. Abderhalden Abt. III, A II, 1413-1442 (1928); G. Semerano. Il Polarografo, sua teoria e applicazioni. Padova 1932; J. Heirowsky. Anwendung der polarographischen Methode in der Mikroanalyse. 1932. I. Heirowsky и M. Shikata сконструировали полярограф с автоматической регистрацией кривых напряжения тока (фирма Nejadly, Прага.

⁷⁾ J. Heirowsky и J. Babicka. The effect of albumins. Polarographic studies XIII Collection **2**, 270 (1930).

С. Рашин

Попытки выделить из
не увенчались успехом
деления урана путем спек
чувствительности (до 10⁻¹⁰
годов. Есть указание на
яйца (Bishop и Cooksey)
ским над ряской в Петер
в количестве 1, 3, 10
веса при содержании в
ности воды прудов отсече
ряска оказывается спосо
сравнению с окружающей

Содержан

1. Смесь Lemna minor и Lemna gibba
Содержание Ra в 1683 г живого

2012.
2146.

Содержание радия в
Концентрирование рад
в 45 раз, для сбора 19
2. Lemna gibba, Киев.
Содержание Ra в 1335 г ж

Содержание радия в
3. Lemna trisulca, Киев.
Содержание радия

Содержание радия в
Обогащение органи
4. Содержание радия в
Dianthus polymorphu
Erigerum
Oenothera biennis
Poa annua
Lycopodium dabatum
Equisetum arvense
Selenia otites
Trapa natans

¹⁾ Medic. Journ. of A
лены F. I. B. Cu, Mn, Zn
Vol. 304, (1931)

и может служить для исследования растворимых белков в серуме, cerebro-спинальной (спинномозговой) жидкости, экссудатах (выпотах), моче и т. д. Метод нашел применение в бродильной промышленности для характеристики продуктивности (альдегиды, фурфураль) и для распознавания фальсификаций, а также в сахарной промышленности (определение фруктозы), в нефтеперегонной промышленности (характеристика бензинов и т. д.).

8. Радиоактивные элементы.

Попытки выделить из живого вещества уран и торий до сих пор не увенчались успехом как вследствие невозможности определения урана путем спектрального анализа, так и в силу малой чувствительности (до $10^{-4}\%$) имеющихся колориметрических методов. Есть указание на нахождение урана в скорлупе куриного яйца (Bishoff и Cooksey) ¹⁾. Измерения, произведенные Б. Бруновским над ряской в Петергофе, показали присутствие в ней радия в количестве $1,3 \cdot 10^{-11}$ и до $2,0 \cdot 10^{-12}$ на 100 г живого веса при содержании в последнем воды до 92%. Радиоактивность воды прудов отвечала лишь $8 \cdot 10^{-14}$ Ra. Таким образом, ряска оказывается способной обогащаться радием в 650 раз по сравнению с окружающей ее водой ²⁾.

ТАБЛИЦА 11.

Содержание радия в организмах.

1. Смесь *Lemna minor* и *Lemna polyrrhiza* 1929 г. Петергоф.

Содержание Ra в 2683 г живого веса	$1,03 \cdot 10^{-12}\%$	} Средняя величина:	$1,04 \cdot 10^{-12}\%$
» » » 2012 » » »	$1,05 \cdot 10^{-12}\%$		
» » » 2146 » » »	$1,04 \cdot 10^{-13}\%$		

Содержание радия в воде $0,8 \cdot 10^{-13}\%$

Концентрирование радия в организме было равно для сбора 1926 г.— в 45 раз, для сбора 1919 г.— в 13 раз.

2. *Lemna gibba*, Киев.

Содержание Ra в 1335 г живого веса	$1,3 \cdot 10^{-11}\%$	(1928)
	$9,1 \cdot 10^{-12}\%$	(1929)
Содержание радия в воде	$5,6 \cdot 10^{-14}\%$	

3. *Lemna trisulca*, Киев.

Содержание радия	$1,09 \cdot 10^{-11}\%$	(1929)
	$8,6 \cdot 10^{-12}\%$	(1928)
Содержание радия в воде:	$2,0 \cdot 10^{-14}\%$	

Обогащение организма радием достигается в размерах от 200 до 470 раз.

4. Содержание радия в некоторых наземных растениях:

<i>Dianthus polymorphus</i>	$4,0 \cdot 10^{-12}\%$	<i>Laminaria</i>	$0,89 \cdot 10^{-12}\%$
<i>Erigerum</i>	$2,0 \cdot 10^{-12}\%$	<i>Salsola</i>	$5,0 \cdot 10^{-13}\%$
<i>Oenothera biennis</i>	$1,7 \cdot 10^{-12}\%$	<i>Heliantus annuus</i>	$4,3 \cdot 10^{-13}\%$
<i>Poa annua</i>	$2,5 \cdot 10^{-12}\%$	<i>Zea mais</i>	$4,9 \cdot 10^{-13}\%$
<i>Lycopodium dabatum</i>	$3,5 \cdot 10^{-12}\%$	<i>Vitis vinifera</i>	$5,1 \cdot 10^{-13}\%$
<i>Equisetum arvense</i>	$3,3 \cdot 10^{-12}\%$	<i>Urtica</i>	$3,8 \cdot 10^{-13}\%$
<i>Selene otites</i>	$4,6 \cdot 10^{-12}\%$	<i>Artemisia</i>	$8,6 \cdot 10^{-13}\%$
<i>Trapa natans</i>	$1,66 \cdot 10^{-12}\%$		

¹⁾ Medic. Journ. of Australia, I, 480 (1928). В курином яйце кроме U найдены F, I, B, Cu, Mn, Zn, Si, Ag, Pb, Li, Al, I. Needham, Chemical Embryologie, Vol, 304, (1931).

²⁾ Б. Бруновский. Труды биогеохимической лаборатории Академии Наук СССР. т. II, 9, 1932. Burkser, E. Biochemische Zeitschrift. 191, 145 (1927).

5. Содержание радия ■ некоторых животных:
 (15 экз.) $1.4 \cdot 10^{-12}$ г/г

Содержание радия	■	Некоторые виды	
Cottus Gobio (бычек)	1,4	$\cdot 10^{-12}_{0/0}$	
Astacus fluviatilis	8,1	$\cdot 10^{-13}_{0/0}$	
Chorthippus par. par.	8,7	$\cdot 10^{-13}_{0/0}$	1,4 $\cdot 10^{-12}_{0/0}$

Планктон Баренцова моря содержит радия в 10 раз больше, чем морская вода. В дрожжах обнаружено $5 \cdot 10^{-130}$ радия.

Расчеты, произведенные В. И. Вернадским, дали следующие количества атомов радия в яске:

Lemna minor	$1,02 \cdot 10^5$	атомов радия	в	0,0025	г	живого	веса
Lemna gibba	$5,83 \cdot 10^5$	"	"	■	0,0020	"	"
Lemna trisulca	$8,91 \cdot 10^5$	"	"	■	0,0031	"	"

Число атомов, составляющих каждый вид живого вещества, имеет повидимому определенную предельную величину; в рыбе, например, она равна $n \cdot 10^{23}$; для более крупных организмов (слона, кита) она достигает еще более значительных величин.

Мы знаем, что 1 г радия выделяет в час энергию, равную 133 калориям; количество радия, находящееся в 2,5 мг живой ряски, или 0,25 мг плотного субстрата, выделяет непрерывно тепловую энергию, которая способствует перманентному поддержанию энергетики жизни. Выделяемая радием эманация кроме того влияет химически на молекулы воды, разлагая ее с выделением кислорода и водорода и с образованием перекиси водорода; таким образом, наличие радия обеспечивает живому веществу не только источник энергии, но и снабжение кислородом (радиогенным кислородом), а также способствует обслуживанию живого вещества восстановительными и окислительными агентами. Лучистая энергия в форме α , β и γ лучей обуславливает движение биохимических процессов и дает непосредственное понимание динамических свойств живого вещества¹). Присутствие радия в живом веществе означает присутствие также других распадов.

Активность ряски, определяемая по торону и выражаемая в тороеквивалентах, возрастает при хранении ряски в высушенном виде; через 0,75 лет тороеквивалент равен $3,5 \cdot 10^{-6}\%$; через 1,75 лет: $7,0 \cdot 10^{-6}\%$; через 5,75 лет $10 \cdot 10^{-6}\%$. При этом мезоторий I переходит в мезоторий II (изотопы тория), затем в радиоторий (изотоп актиния) и в торий X и торон (изотопы радия).

1) F. Perrin предлагает следующие обозначения отдельных корпускул: для альфачастиц или гелионов— α ; для полуальфачастиц или демигелионов— η ; для нейтронов— n ; для протонов— p . [Comp. rend. Ac. Sc, **194**, 2211 (1932)]. За последнее время кроме нейтрона (Chadwick) были открыты еще положительно заряженные электроны или позитроны. (Occialini и Blanket). W. Harkins, Naturwissenschaften **21**, 575 (1933); Нейтрон, это элемент с порядковым числом нуль. Протон представляет собою агрегацию нейтрона и позитрона. N. Tron. Nature London **131**, 879 (1933); I. Curie и F. Joliot. Journ. Physique. Radium [7] **4**, 21 (1933). G. Kirsch и R. Trattner. Sitzber. Akad. Wiss. Wien. Abt. II-a, **142**, 71 (1933). Naturwissenschaften, **21**, 382 (1933).
Debiegne обнаружил в эманации

Debierné обнаружил в эманации радия кроме радона или нитона еще иного рода направление распада, приводящее к неорадию, при этом было обнаружено существование альфа-частиц с различными величинами пробега.

Эти новейшие открытия должны сильно изменить наши представления о строении материи. A. Grasch. Раздробление атома. *Naturwissenschaften* **21**, 82 (1933); C. Phillips. Волновой атом. *Sci American* **148**, 14 (1933).

32

В живой ряске находится мезоторий I а в мертвой радиоторий; по количеству последнего можно вычислить содержание мезотория I в живой ряске. Оно равно в процентах $5,7 \cdot 10^{-15}$ и $4,9 \cdot 10^{-15}\%$, тогда как содержание радия равно $1,2 \cdot 10^{-12}$ и $2,3 \cdot 10^{-12}\%$.

В воде, обитаемой ряской, содержание радия равно $1,83 \cdot 10^{-14}$ и $2,09 \cdot 10^{-14}\%$; а содержание тория $1,46 \cdot 10^{-7}\%$.

Ряска извлекает из воды мезоторий I и не трогает других изотопов тория; так как радиоторий активнее радия в 1000 раз, то образование его из мезотория грозит гибелью ряске; поэтому продолжительность жизни ряски невелика и регулируется радиоактивным распадом мезотория, т. е. при накоплении некоторой дозы радиотория наступает прекращение жизни (В. Вернадский, Б. Бруновский и К. Кунашева Природа 1933 № 11; Compt. rend. Acad. Scien. 1933, 1556).

ТАБЛИЦА 12.

Радиоактивный распад урана.

Уран → Уран I → Уран X₁ → Уран X₂ → Уран II → Уран III → Уран Z → Уран IV.

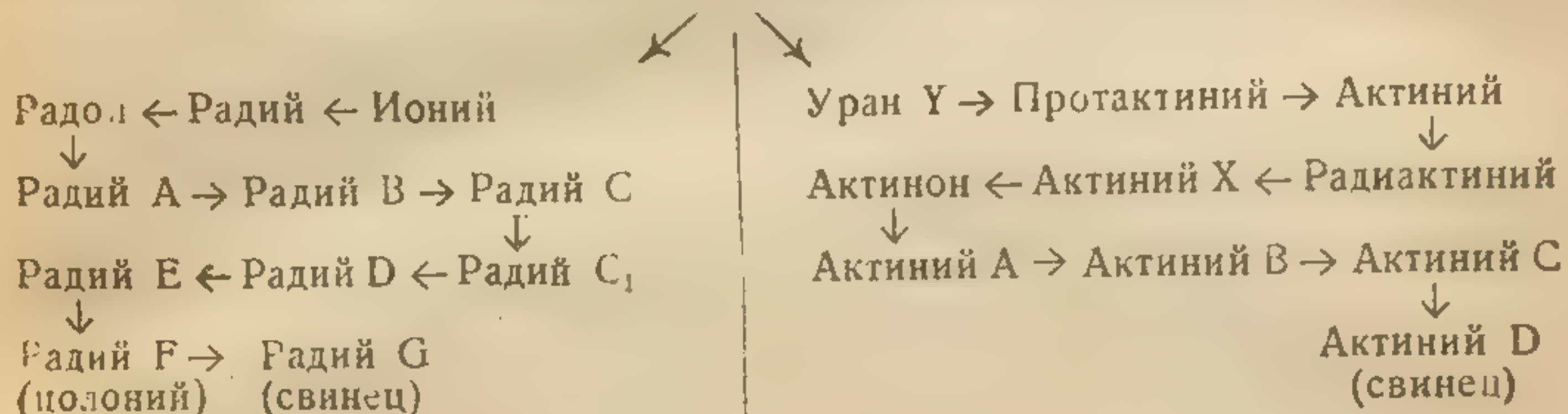


ТАБЛИЦА 13.

Радиоактивный распад тория¹⁾.

Продукт распада	Атомный вес	Продолжительность жизни	Излучение
Торий	232	$1,9 \cdot 10^{10}$ лет	α
Мезоторий I	228	7,9 лет	нет
Мезоторий II	228	8,9 часов	α и γ
Радиоторий	228	2,9 лет	α и β
Торий X	224	5,25 дней	α (β)
Торон	220	78,7 сек.	α
Торий A	216	0,20 сек.	■
Торий B	212	15,3 часов	β и γ
Торий C	212	87,7 мин.	α и β
Торий D (свинец)	208	4,47 мин.	β и γ

В настоящее время насчитывается 15 видов радиоактивных элементов уранового ряда, 10 видов актиниевого ряда, 12 видов ториевого ряда. Калий и рубидий занимают особое положение. Кроме того допускают существование урана Z и урана Z₁ и радиоактивность недавно открытых еще элементов с порядковыми номерами 87 — экацезий, или виргиний Vi, тяжелый щелочной металл, и 85 — экаиод, или алабам Ab.

Кроме калия, рубидия, тория, радия и урана радиоактивным элементом оказался самарий (G. Hevesy и M. Pahl). Есть указания на нахождение самария в кораллах (Krucks). Самарий

¹⁾ J. W. Meller. A Comprehensive Treatise on inorganic and theoretical Chemistry, Vol. VIII, 200.

является альфаизлучателем; период полураспада самария равен $1,2 \cdot 10^2$ годам. 1 г самария в 1 секунду испускает 75 альфа-частиц. Радиоактивны также повидимому иттербий (обнаружен в ряске), лантан, иллий, неодим.

Радиоактивность лантана и неодима, которые являются β -излучателями, тогда как самарий представляет собою α -излучатель, установлена независимо от Hevesy и Pahl'я¹⁾ также W. Lably и W. Latimer'ом²⁾.

Активность неодима в 2,5 раза больше активности калия; лантан в 8 раз, а самарий в 3 раза активнее калия. Радиоактивность этих элементов обусловлена наличием весьма нестойких изотопов.

Свойство радиоактивности появляется, согласно В. И. Вернадскому, периодически в системе элементов.

Свойства радиоактивных элементов.

Радиоактивные вещества⁴⁾ распространены во всей земной коре и в водах морей и океана. 1 куб. см воды океана содержит $0,0017 \cdot 10^{-10}$ процентов радия. В мировом океане находится около 20 000 метрических тонн радия³⁾. В горных породах радия находится $n \cdot 10^{-10}$ а тория $n \cdot 10^{-5}$ процентов, при чем коэффициенты n для изверженных, осадочных, метаморфических пород будут разные (2,5, 1,6, 2,0 для радия и 2,0, 1,0, 1,5 для тория). Кислые породы (граниты) богаче радием и торием, чем средние, и еще беднее основные породы (базальты). Среднее содержание урана в земной коре равно $7 \cdot 10^{-4}$ процентов (Russel).

Радий распространен на глубину не более 70 км.

При распаде 1 г урана выделяется 2 000 000 калорий. 1 г урана находится в равновесии с $3,3 \cdot 10^{-7}$ г радия; 0,1 мг U в одну секунду выделяет одну α -частицу; 2 г Ra в 1 секунду выпускает $3,4 \cdot 10^{10}$ α -частиц, Ra C— $13,6 \cdot 10^{10}$, а Th— $2,7 \cdot 10^4$ α -частиц. 1 г Ra в течение года выделяет 168 куб. см гелия и 0,01 мг электронного водорода. 1 атом эманации радия (нитон или радона) разлагает 154 000 молекул воды по равенству: $2H_2O \rightarrow H_2 + H_2O_2$ (Usher).

Углекислота распадается под влиянием радона на кислород и окись углерода, последняя с водородом дает формальдегид и углеводороды. 1 г радия в один час образует 0,72 г озона.

Из химических действий радона следует отметить следующие: побурение и обугливание бумаги, превращение белого фосфора в красный (аллотропическое изменение), моноклинической серы в ромбическую (влияние на кристаллическую решетку), красного аморфного селена в кристаллический, окисление платины, разложение воды и образование озона (см. выше), мутацию химических элементов.

При бомбардировке лития протонами при 125 000 вольтах напряжения электрического поля Cockcroft и Walton разложили ядро лития; литий при этом способен испускать альфа-частицы подобно радю. Помимо лития в Кембридже разбиты ядра бора, фтора и других элементов⁵⁾.

При бомбардировке альфа лучами бериллия возникают особого рода лучи Bothe, которые способны вырывать протоны из ядер элементов. В бериллиевом излучении находятся нейтральные частицы или нейтроны, открытые Chadwick'ом. Бомбардировкой нейтронами удалось расщепить азот. Ядро атомов состоит, повидимому, из протонов и нейтронов, частично связанных и альфа-

¹⁾ Nature, London **131**, 434 (1933).

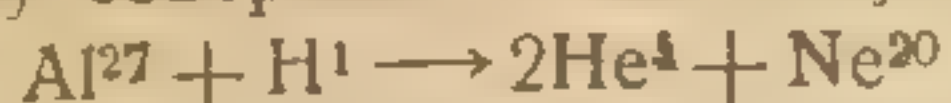
²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 433 (1933).

³⁾ Nature, 1932, 847; J. Poole. Nature **131**, 654; G. v. Hevesy, M. Pahl и R. Hosemann. Zeit. Physik **83**, 43 (1933).

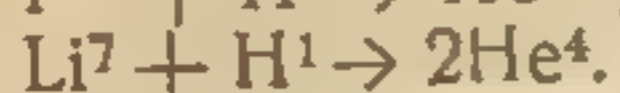
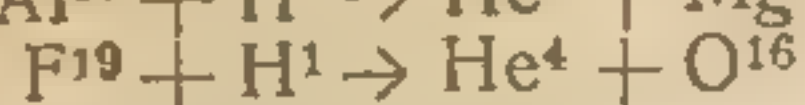
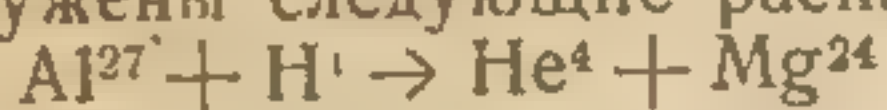
⁴⁾ J. Jolly Radioactivity and geology, London 1909. S. Meyer и E. Schweidler, Radioaktivität. Berlin. 1916.

⁵⁾ Rutherford. Новые исследования о превращении элементов. Nature **131**, 388 (1933). Rutherford The Artificial transmutation of the elements, London

частицы или гелионы. При распаде алюминия Н. Allen¹⁾ обнаружил образование неона. Процесс повидимому совершается по следующему равенству:



Кроме того были обнаружены следующие распады:



Особенное значение имеет разрядка ионов под влиянием радия; β -частицы несут отрицательные заряды, которые снижают положительные заряды; позитивные коллоиды флокулируют под влиянием β -лучей.

Радиоактивные излучения вызывают флокуляцию коллоидных растворов (V. Henri и А. Meyer²⁾). Чувствительность к флокуляции золь под влиянием радона зависит исключительно от химической природы гранул золя; золь гидрата окиси железа с положительно заряженными гранулами весьма восприимчив к действию радона; а тот же самый золь после прибавления фосфата натрия, став негативным, не обладает никакой чувствительностью к радону. Точно так же негативная суспензия мастика нечувствительна к радиоактивному облучению, а по прибавлении хлористого алюминия она становится позитивной и чувствительной. β -лучи радона благоприятствуют нейтрализации позитивных гранул в присутствии электролита (А. Boutaric и М. Roy³⁾).

Потеря двух позитивных элементарных квант, происходящая под влиянием α -частиц снижает валентность на две единицы, а потеря одного негативного заряда под влиянием β -частиц увеличивает валентность на одну единицу: эти изменения валентности химических элементов под влиянием радиоактивных изменений имеют важное значение для понимания динамики химических процессов, протекающих в поле действия радиоактивных веществ.

Е. Бурксер, М. Шапиро и В. Кандачурин определили радиоактивность каменных углей и антрацитов Донецкого бассейна, где возраст отложений обеспечивает равновесие между ураном и радием.

Уран, обнаруженный в каменных углях, может происходить либо из организмов споровых растений, из которых образовался уголь, либо он мог быть захвачен извне в процессе скопления растительных остатков на дне морских заливов.

Наиболее радиоактивными оказались углистые сланцы с зольностью в 78%. Кроме урана и радия обнаружен торий эманационным способом по Jolly.

В живом веществе содержание радия равно 10^{-13} , для тория 10^{-5} ; в углях радия находятся относительные количества порядка 10^{-12} — $10^{-11}\%$, тория от 10^{-4} до 10^{-3} .

В живом веществе кроме радия и тория, обнаруженных радиологическим путем, констатировано присутствие рубидия.

Поваренная соль и сильвин, встречающиеся в Германии в больших количествах в ископаемом виде, содержат включения свинца и кристаллическую решетку NaCl и KCl; они образовались при испарении морских вод, содержащих уран, радий и ураносвинец. В солевых отложениях обнаружены также включения гелия. (О. Hahn⁴⁾).

Радиоактивность калия.

Открытие радиоактивности калия и рубидия, излучающих β - и γ -лучи, как следствие радиоактивного распада атома, имеет исключительное значение ввиду значительного обогащения живого вещества калием. Весьма слабая радиоактивность калия особенно важна, ибо радий и его эманация действуют разрушительно на живое вещество. Калий подобно урану действует на фотографическую пластинку в темноте; пластинка темнеет под влиянием калия спустя 50 дней экспозиции, под влиянием рубидия — спустя 90 дней, тогда как под влиянием урана это происходит уже спустя 24 часа.

β -частицы радия и калия представляют собой атомы отрицательного электричества; скорость их пробега приближается к скорости света: α -частицы, являющиеся атомами гелия и образующиеся при распаде радия, выделяются

¹⁾ Nature, **129**, 830 (1932).

²⁾ Compt. rend. Soc. Biol. **2**, 3 (1904).

³⁾ Compt. rend. Ac. sc. **196**, 1020 (1933).

⁴⁾ Naturwissenschaften, **20**, 86, (1932).

ним в огромном количестве, а именно, один миллиграмм радия выделяет в секунду 136 миллионов α -частиц, движущихся со скоростью нескольких тысяч километров в секунду. γ -лучи, выделяемые радием, торием и калием обладают большой проникающей силой и очень короткой длиной волны; она равна от 1,2 до 0,07 единиц Ангстрема (\AA) (10^{-8} см), тогда как длины волн видимого света колеблются от 6000 \AA до 8000 \AA у красного цвета и до 2000 \AA у ультрафиолетового. Эти γ -лучи исходят, по видимому, из электронов, находящихся в ядре атомов (Содди).

Радиоактивность калия свойственна изотопу с массой 41; возможно, что калий 41 превращается в изотоп кальция 41; изотопы калия 41 и кальция 41 являются изобарами.

Продуктом радиоактивного распада K_{41} является Ca_{41} ; а продуктом радиоактивного превращения Rb_{87} является Sr_{87} .

Одним из продуктов радиоактивного распада калия является изотоп аргона. Большая потребность дрожжевой клетки в калии согласуется с повышенной селективной абсорбцией дрожжами аргона, как доказали Pictet, Scherer и Heffer; подобное же отношение к аргону показывают кровь и мозг.

Интенсивность β -излучения калия равна $\frac{1}{1000}$ β -излучения урана и $\frac{1}{1000000}$ β -излучения радия (Rutherford). Отношение β -активностей между Na, K, Rb, Cs равно 0,02 : 1 : 7,6 : 0,3.

Общее количество калия в организме человека составляет около 40 грамм. Особой активностью обладают печень, мышцы и нервы. Печень производит каждую секунду 2600 β -эмиссий и 4 α -эмиссии. Печень включает также

Исследования Zwaardemaker'a ²⁾ показали, что изолированные органы, например, сердце, перестают функционировать, если из питающей Рингеровской жидкости устранить соли калия. Биение сердца восстанавливается при замене калия эквивалентными дозами цезия, рубидия, урана, тория, радия, иония, актиния или эманации. Возможно, что фотосинтез углеводов в растениях тесно связан с радиоактивностью калия; под влиянием эманации радия на смесь из углекислоты, едкого калия и водорода был осуществлен синтез сахара (Stoklasa). Лучистая энергия вообще является могущественным стимулом химических реакций, ведущих к синтезу органических соединений. то к распаду, то к синтезу органических соединений.

Биологическое действие урана и радия.

2) G. Hevesy и M. Lögstrup. Zeit. angew. Chem. **171** 1 (1928).
Ergebnisse der Physiologie **35**, 535 (1926).

существовании урана. Лучи урана усиливают окислительные процессы в клетке микробов. Более сильные дозы урана оказывают угнетающее действие.

Уран не благоприятствует процессам аммонизации коллагена под влиянием бактерий *Bact. mycoides*, *Bact. mesentericus vulgatus*, *Bact. megaterium*; с повышением доз урана наблюдается токсическое действие на бактерии, и они лишаются способности разлагать коллаген с выделением аммиака. Процессы денитрификации под влиянием *Bact. Hartlebii* и *Bact. fluorescens liquefaciens* сильно стимулируются радиоактивностью урана.

На прорастание семян уран в малых дозах влияет благотворно, а в более сильных дозах однако действует угнетающе.

Облученные радием семена растений обнаруживают ускорение прорастания. Облучение радием яиц морских ежей в зависимости от времени экспозиции, влечет за собою либо повышение, либо уничтожение активности клеточного ядра (B_{hn}); малые дозы усиливают темпы деления клеток. Под влиянием эманации радия на семена растений возникают аберрантные формы или так называемые радиоморфозы (Stein). Фотосинтетическая ассимиляция угольной кислоты стимулируется уранильным ионом в присутствии бикарбоната натрия; в присутствии бикарбоната калия уран не обнаруживает своего стимулирующего влияния; повидимому, существует антагонизм между ураном, радием и калием. Уранильный ион способствует ассимиляции азота корневой системой.

Водяные культуры в темноте с концентрациями урана в 0,0014, 0,0028 и 0,0042 г в литре испытывают повреждение, тогда как те же дозировки урана в присутствии света оказываются стимулирующими. Свет как-то компенсирует вредное действие урана.

β - и γ -лучи урана влияют угнетающе на пробуждение и развитие корней в котиленононах. В то время как α -лучи урана способствуют окислительным процессам, β - и γ -лучи вызывают дезоксидацию и редукирующие процессы¹⁾.

9. Проблема изотопии.

Изотопами называют атомы, по химическим свойствам вполне одинаковые, имеющие одинаковые атомные номера и объемы, но различные атомные веса²⁾. Изотопы отличаются друг от друга по радиоактивным свойствам. Современный уран, например, содержит 2 радиоактивных изотопа; один — с периодом полураспада в 500 миллионов лет, другой — в 2 миллиона лет. Ранее существовали (ныне исчезнувшие) менее долговечные изотопы урана. При распаде урана его атомный вес с 238 уменьшается до 206 (один из изотопов свинца); при распаде тория атомный вес с 232 уменьшается до 208 (другой изотоп свинца). Урановый, ториевый и актиниевый виды свинца имеют одинаковые спектры в смысле длины волны соответствующих линий, но отличаются рентгеновскими спектрами. Кроме уранового и ториевого свинцов выделен еще актиниевый свинец с атомным весом 210. Обыкновенный свинец с атомным весом в 208 является, по всей вероятности, смесью трех вышеуказанных изотопов свинца.

Из элементов, входящих в состав живого вещества, многие имеют изотопы и, следовательно, должны обладать радиоак-

¹⁾ Biochem. Zeitschr. 194, 1928, 15.

²⁾ Совокупность изотопов данного элемента составляет плеяду. Практический или смешанный атомный вес элемента можно назвать плеядным атомным весом. Молекулы какого-либо соединения построены из различных изотопов они представляют собою особого рода изотоповые изомеры или изотопомеры; к числу их относятся, например, виды воды, содержащие водороды с атомным весом 1 или с атомным весом 2 (диплоген, обозначаемый буквой D) и кислороды с атомным весом 16 или с атомным весом 18. G Lewis. Journ. Am. chem. Soc. 55, 3503 (1933); Nature; 1933, 536; 1934, 327 (тяжелый водород и тяжелая вода HDO или D₂O).

тивными свойствами, т. е. способностью излучать энергию вследствие радиоактивного распада и превращаться в другие вещества¹⁾.

ТАБЛИЦА 14.
Атомные разновидности свинца.

Разновидность	Ато. мн. веса	Время полу-распада
1. Радий В	214	27 минут
2. Торий В	212	1,6 часов
3. Актиний В	211	36 минут
4. Радий D	210	22 года
5. Свинец 209	209	стабилен
6. Свинец 210	210	"
7. Торий D	208	"
8. Актиний D	207	"
9. Свинец 207	207	"
10. Радий С	206	"
11. Свинец 205	205	"
12. Свинец 204	204	"
13. Свинец 203	203	"

ТАБЛИЦА 15.
Число изотопов различных элементов.

Элемент	Число изотопов	Атомные веса
Магний . . .	3	24, 25, 26.
Кремний . . .	3	28, 29, 30.
Сера	3	32, 33, 34.
Хлор	2	35, 37.
Калий	2	39, 41.
Кальций . . .	2	40, 44.
Железо	2	54, 56.
Медь	2	63, 65.
Цинк	7	64, 65, 66, 67, 68, 69, 70.
Олово	11	112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122.

Магнетооптическим методом установлено число изотопов для U — 8, для Th — 8, для Ra — 4, Bi — 14, Pb — 16, Ti — 8²⁾.

Ф. Астон³⁾ приводит изотопическую конституцию и атомные веса цинка, олова, хрома и молибдена. В следующей таблице сопоставлены атомная масса изотопов и частота их нахождения.

ТАБЛИЦА 16.

		Разновидности цинка						
		1	2	3	4	5	6	7
Атомная масса изотопа		64	65	66	67	68	69	70
Частота нахождения в изотопной смеси в %		48,0	2,5	25,9	5,3	17,1	0,85	0,38

		Разновидности олова										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Атомная масса изотопа		112	114	115	116	117	118	119	120	121	130	131
Частота нахождения в изотопной смеси в %		0,07	1,74	0,44	14,19	9,81	21,48	11,02	27,04	2,96	5,03	6,19

¹⁾ Новейшие таблицы изотопов помещены в Ber. deut. chem. Ges. 1931. Isotopes. Tables Annuelles. 6, 831 (1928); 7, 1109 (1930); см. также Д. Эггерт и Л. Гок, Учебник физической химии, 1933, стр. 159; G. Hevesy и F. Paneth Lehrbuch der Radioaktivität, 1931; E. Rutherford, J. Chadwick и C. Ellis Radiations from Radioactive Substances, 1930.

²⁾ E. Bishop. Physic. Rev. (2) (48), 38, 1933. Ch. S. Piggot. Physic. Rev. (2) (48), 51, 1933.

³⁾ Proc. Roy. Soc. London, Ser. A. 130. 302, 1931. Chem. Zentr, 1931. 1, 1561; Ch. Piggot. Изотопы и проблема геологического времени. Journ. Am. Chem. Soc. 52, 3161 (1930). F. Aston. Mass-spectra and isotopes, 1933; Rutherford. Heavy Hydrogen. Nature 132, № 3347, 955 (1933).

Для углерода был определен...
отношение...
Для получения среднего...
30 атомов...
Г. Бакстер и А. Банессе...
постоянство...
активный ряд...
при бомбардировке берил...
концентрация...
углерода, при вылете одного...
В. И. Вернадским...
которой состоит в том, что...
изотопов, должны отличаться...
элементы живого...
состоят...
изотопов, тогда как...
смеси различных видов...
постоянством...
вещества, или...
атомным весом, но и...
распада. В понятие...
либо виталистическо...
какой-либо изотоп, ис...
а один из изотопов...
селективно обогаща...
Возможно, что...
определенные...
они способны избир...
жающей среды. Е...
изотопов кальция...
изотопа в этой см...
прохождении сме...
вается в живом...
в скелетных, рако...
цесс избирания...
происходить и п...
железа, магния, к...
F. Loring и I. Dr...
ней и корневой сист...
ным весом 41, а не...
40,40—40,59 вместо...
действие на чувстви...
семян люпина был н...
данные не получили...
Возможно, что...
активные изотопы, к...
¹⁾ F. Paneth. Rad...
142, 33 (1931).
О...
²⁾ С...

Для углерода был обнаружен изотоп C^{13} . Изотоп H^3 (тритий) содержится в обыкновенном водороде в отношении 1 на 60 000 000 частей (G. Lewis и F. Spedding). Отношение $H_2:H_1$ равно 1:4500; $O_{17}:O_{16}$ равно 1:630 и $O_{18}:O_{16}$ равно 1:3000.

Для получения среднего атомного веса цинка — 65,38 нужно смешение 30 атомов 7 различных изотопов цинка; для олова (118,70) нужно смешение 50 атомов всех 11 изотопов олова. Соотношение смешения изотопов в природе обладает постоянством.

Г. Бакстер и А. Блиссе нашли, что в палеозойском биолите „кольме“ отсутствует актиниевый ряд при наличии урана и радия; здесь, следовательно, имеет место концентрация одного из изотопов урана под влиянием „биоорганического процесса“.

При бомбардировке бериллия α -лучами полония бериллий с атомным весом 9 присоединяет атом гелия и образует элемент с атомным весом в 12, изобар углерода, при вылете одного нейтрона. (Nature, 1932).

В. И. Вернадским высказана рабочая гипотеза, сущность которой состоит в том, что атомы, входящие в состав живых организмов, должны отличаться от атомов мертвой природы. Химические элементы живого вещества являются элементами чистыми, т. е. состоят из одного только изотопа, а не из смеси изотопов, тогда как в окружающей природе мы всегда имеем смеси различных видов химического элемента, и эти смеси обладают постоянством соотношения этих видов. Изотопы живого вещества, или биотопы, должны отличаться не только атомным весом, но и большей интенсивностью радиоактивного распада. В понятие биотопии не следует вкладывать какого-либо виталистического смысла, ибо биотопом является не какой-либо изотоп, исключительно присущий живому веществу, а один из изотопов, встречающийся и в мертвой природе, но селективно обогащающийся в живом веществе.

Возможно, что живые организмы обладают свойством избирать определенные изотопы из их смесей, подобно тому как они способны избирать некоторые химические элементы из окружающей среды. Если в окружающей среде встречается смесь изотопов кальция с атомными весами 40 и 41, и если последнего изотопа в этой смеси находится доля в сотые процента, то при прохождении смеси изотопов кальция через организм удерживается в живом субстрате изотоп 41, а изотоп 40 отлагается в скелетных, раковинных и покровных частях. Аналогичный процесс избирания и концентрирования чистого изотопа может происходить и по отношению к другим элементам и изотопам железа, магния, калия, цинка, серы, кремния.

F. Loring и I. Druce ¹⁾ определили атомный вес калия, добытого из клубней и корневой системы картофеля. В этом калии преобладает изотоп с атомным весом 41, а не изотоп 39 обычного калия. Получены были атомные веса 40,40—40,59 вместо 39,1. Калий из картофеля обнаружил резко повышенное действие на чувствительную фотографическую бумагу. Атомный вес калия из семян люпина был найден равным 40,67, а из отмершей хвои 39,11. Однако эти данные не получили подтверждения. ²⁾

Возможно, что в жизненном процессе концентрируются и другие радиоактивные изотопы, как то: Ca, Mg, Li, Zn, Si, S. ³⁾

¹⁾ F. Paneth. Radioelements as indicators, 1928. Chem. News, 140, 23 (1930), 142, 33 (1931).

²⁾ См. G. Baxter и W. Macnevin. Journ. Am. Chem. Soc. 55, 3185 (1933); O. Hönigschmid и R. Sachtleben. Zeit. anorg. allg. Chem. 213, 365 (1933).

³⁾ В. И. Вернадский. Доклады Академии Наук СССР, 1931, 141.

Если бы удалось доказать, что наиболее ответственные биологические соединения в живых организмах построены из чистых элементов, и что организмы способны извлекать и удерживать элементы в виде чистых изотопов, то пришлось бы допустить, что живые организмы состоят из материи несколько отличной по своей структуре от той материи, из которой построена окружающая космическая среда. Совершенно не выяснено однако, каким же образом могло бы создаться обогащение живого вещества биотопами в процессе чрезвычайно продолжительного приспособления живого вещества к окружающей среде и одновременно в процессе эволюции автогенности и специфичности химического состава бесчисленных, неустойчивых во времени форм и организаций.

10. Процессы концентрирования и рассеивания элементов в организме и в биосфере.

В процессе перманентного претворения мертвой материи в автогенное живое вещество организмы совершают с одной стороны, чрезвычайное рассеивание материи во внешней среде, с другой стороны, концентрирование чрезвычайно рассеянных элементов из внешней среды в живом веществе.

Зная количественное распределение различных элементов в морской воде и в теле морских организмов, мы можем установить степень обогащения ими живого вещества. Она будет следующая:

для фтора, бора, калия, серы	$n \cdot 10^1$ раз
для иода, железа	$n \cdot 10^2$ раз
для мышьяка, кремния, фосфора	$n \cdot 10^3$ раз
для меди, кальция	$n \cdot 10^4$ раз
для цинка	$n \cdot 10^5$ раз

Многие растворенные в морской воде вещества находятся в ней в чрезвычайном разведении, почти недоступном химическому анализу (10^{-10} — 10^{-12} %), как например, рубидий, цезий, золото и т. п. Первый этап обогащения их в живом веществе осуществляют низшие формы, бактерии и водоросли, которые передают свои запасы высшим формам животного мира. У животных некоторые органы, как например, печень и другие железистые образования, обладают свойством уловления и удержания элементов из разведенных растворов. Запасы ультраминусовых элементов испытывают не только локализацию в определенных образованиях сложного организма, но и фиксируются в виде особых биоорганических соединений: железо отчасти фиксируется в виде гемоглобина, медь в виде гемоцианина, марганец в виде глобулина, иод в виде диодтирозина и тироксина, бром в виде дибромтирозина, мышьяк связывается с нуклеопро-теидами, некоторые металлы связываются с глутатионом. Орга-

нические соединения
организмах, еще неизве
относится, например,
кобальту и другим.
Ряд обычных эле
биоорганически. Нап
альбуминатов, крем
спиртами, в частнос
жировых кислот, ма
пример, в хлороф
кислоты — с оксиам
харидами) и со спи
ватов аминокислот
коза) и в виде эф
оксисоединениями.
Кумуляция, или
начально осуществ
ным органическим
биоорганическим
выясненным пред
весьма интенсивно
главнейших характ
ные из чрезвычайн
вом веществе в н
мывающего дейст
перманентно чере
вания превалируе
что создается в
то опорных стру
не участвуют в
меньше, чем из
Весьма пока
ставляет зеле
собно из незначи
воздуха почерп
субстрата, соде
щество. Аналог
к железу и мар
отношению к
к кремнию — у
к азоту — у все
Но на ряду
трирования тех
ческую характе
являются собир
иода и т. д. и
элементов; это
своей жизненн
страт при дыха
элементарного

*) Е. Тергоу

нические соединения для многих элементов, находящихся в организмах, еще неизвестны, но они несомненно существуют; это относится, например, к ванадию, цинку, фосфору, бору, никкелю, кобальту и другим.

Ряд обычных элементов золы в живом веществе также связан биоорганически. Например, калий, повидимому, связан в виде альбуминатов, кремний—в виде эфира кремневой кислоты—со спиртами, в частности с холестеролом, кальций—в виде солей жирowych кислот, магний—с полипиррольным комплексом (например, в хлорофилле), фосфор—в виде эфиров фосфорной кислоты—с оксиаминокислотами, с полиоксиальдегидами (сахаридами) и со спиртами, сера—в виде сульфгидрильных дериватов аминокислот (цистеин, тиогистидин) и глюкозы (тиоглюкоза) и в виде эфиров серной кислоты—с фенолами и т. п. оксисоединениями.

Кумуляция, или накопление определенного элемента, первоначально осуществляется посредством сорбции его коллоидным органическим веществом, а затем посредством фиксации биоорганическим комплексом определенного строения. Мало выясненным представляется следующий момент: почему при весьма интенсивной смене элементов, составляющей одну из главных характеристик жизненного процесса, кумулированные из чрезвычайного рассеяния элементы, находящиеся в живом веществе в небольшой концентрации, не испытывают вымывающего действия стремительного потока воды, проходящего перманентно через живое вещество; почему процесс кумулирования превалирует над процессами распада до такой степени, что создается впечатление о наличии в недрах организма каких-то опорных структур, химических и морфологических, которые не участвуют в смене элементов, и отдают во внешнюю среду меньше, чем из нее получают.

Весьма показательный пример кумулятивной работы представляет зеленое живое вещество растений, которое способно из незначительных концентраций (0,1 — 0,03%) углекислоты воздуха почерпать материал для построения жизнедеятельного субстрата, содержащего 50% углерода, считая на твердое вещество. Аналогичное накопление мы наблюдаем по отношению к железу и марганцу у железных и марганцевых бактерий, по отношению к иоду—у водорослей и губок, по отношению к кремнию—у диатомей и у радиолярий, и по отношению к азоту—у всех наземных растений и животных¹⁾.

Но на ряду со способностью кумуляции, собирания, концентрирования тех или других элементов, что составляет специфическую характеристику тех или иных организмов (одни из них являются собирателями или концентраторами фосфора, другие иода и т. д. и т. д.), все организмы являются рассеивателями элементов; этот акт рассеивания они осуществляют в процессе своей жизненной деятельности, разлагая биоорганический субстрат при дыхании и брожении до углекислого газа, аммиака и элементарного азота, воды и сероводорода. Другого рода процесс

¹⁾ E. Terroine. Le metabolisme de l'azote. Paris, 1933.

рассеивания элементов наблюдается при размножении организмов, когда нередко один организм дает начало жизни несметному числу особей, снабжая каждую особь некоторым запасом биогенных элементов, не исключая самых редкостных, как, например, цинк, радий и т. п. И, наконец, погибая и подвергаясь разрушительному действию бактерий, организм расщепляет собранные им запасы элементов на бесчисленные дозы, рассеянные в пределах микробного мира ¹⁾.

11. Феномен жизни и миграция элементов (организмы как геологические факторы).

Изучение процессов передвижения (миграции) химических элементов в биосфере в массовом геологическом масштабе — имея в виду как двигателя этих процессов жизненное проявление организмов, обитающих на земной поверхности — составляет содержание новой науки, недавно возникшей по инициативе В. И. Вернадского; новая наука, связующая биологию и геохимию при помощи биохимии, называется биогеохимией.

В истории земной коры, в образовании весьма многих горных пород фактор жизнедеятельности организмов, населяющих биосферу, имеет чрезвычайно большое значение (биолитогенез). Живые существа в биогеохимическом аспекте рассматриваются не только как носители, собиратели и рассеиватели химических элементов, но и как создатели новых биохимических соединений, т. е. новых комбинаций этих элементов, меняя облик природы. В этом смысле принимаются во внимание вес и масса организмов и их химический состав, а также ряд динамических показателей, так называемых геохимических постоянных, и особенно, скорость размножения, или так называемая (по В. И. Вернадскому) геохимическая энергия.

На земной поверхности встречается множество геологических образований, имеющих биогенное происхождение и представляющих собою накопление того или иного элемента, входившего в состав организмов. Углеродные скопления в виде каменных, бурых, сапропеллитовых углей, сланцев, асфальтов, гудронов, битумов, шиффера, озокерита, мальгенов, монтанного воска, менажека и т. п. каустолигов, наконец, нефти ²⁾, торфа, сапропеля составляют огромные запасы, свидетельствующие о широком распространении жизни в прежние геологические эпохи. В сапропелитовых углях, богхедах, кэннельских углях и многих горючих сланцах обнаружены альги (микроводоросли) в виде хорошо сохранившихся колоний, а также микро- и мегаспоры в виде больших или меньших скоплений (английский споровый уголь

¹⁾ Schwarz. Der tierische Einfluss auf die Meeressedimente. „Senckenbergiana“ Bd. 14 W. № 3 (Значение животных экскрементов в происхождении битумов).

²⁾ Нефтеобразующими, или керогенными, являются форминиферовые и диатомовые слои Бакинского района и спириалисовые отложения Апшеронского полуострова.

Spruce Coal, Бобриковский споровый уголь). Известковые породы представляют собою остатки кальциевых организмов; диатомовые радиолярии создают обширнейшие кремнеземные отложения. Железобактерии служат образователями железных руд. Синезеленые водоросли, концентрируя в своем теле фосфор из морской воды, по отмирании дают начало огромным залежам фосфоритов. Азотистые скопления мы встречаем в виде гуано, извержений птиц¹⁾. Марганцевые и серные бактерии принимают участие в создании отложений марганца и серы²⁾. Принимая процент бактерий в море равным $10^{-5} - 10^{-7}\%$ от веса водной массы, мы получаем массу бактерий, содержащихся в океане, равную $10^{17} - 10^{15}$ г (В. Вернадский).

В глубинах Северного Ледовитого океана идут процессы разложения белковых веществ и сульфатов с образованием сероводорода и черного ила; наряду с этим имеют место обратные процессы образования сульфатов, а также образование нитратов и разрушение нитратов с выделением свободного азота (Б. Исаченко)³⁾.

Среди бактерий, живущих в морях, находятся формы, способные восстанавливать нитраты и нитриты.

Огромная масса азотистых соединений, выносимых в море реками, разрушается денитрифицирующими бактериями моря, переводящими азотистые соединения в элементарный азот. Если бы этот процесс денитрификации не имел места, жизнь в море была бы невозможна вследствие накопления в нем избытка азотистых соединений (Brandt).

Глубокие слои воды Черного моря, начиная с 150 м, содержат сероводород и лишены кислорода.

Ванадий находится во всех образцах морского ила в количестве от 0,1% до 0,06%; содержание ванадия связано с содержанием ила органического вещества. Железисто-марганцевые конкреции фазеолинового ила содержат 0,75% углерода и 0,04% ванадия.

В недрах нефтяных месторождений были обнаружены микроорганизмы (барабанная палочка, *Bacillus proteinae hydrogenuis*, *Bacterium gelaticus Uschinskii*, микроспира), вызывающие водородное и метановое брожение белков. В составе газов были найдены метан, CO_2 , N, NH_3 , H_2S , меркаптаны и углеводороды.

¹⁾ Добыча чилийской селитры в 1929 году составляла 540 000 т, а добыча связанного азота из воздуха (синтетического аммиака) достигала 885 000 т; количество коксового аммиака, добытого в 1928 году из угля, было равно 398 000 т. Anglo-Chilean Consolidated Nitrat Co добывает ежегодно 550 000 т селитры. Молнии дают 100 миллионов тонн фиксированного азота в год. В плодородной почве содержится от 0,1 до 0,15% азота, что при глубине почвенного слоя в 20 — 25 см составляет от 3,5 до 4,0 тонн азота на гектар. При хорошем урожае свекловицы или ржи используется однако не более 250 кг азота на гектар.

²⁾ В. Л. Омелянский. Роль микроорганизмов в выветривании горных пород. Юбилейный сборник в честь И. П. Бородина (отд. оттиск). 1927; W. B a v e n d a m m. Die farblosen und roten Schwefelbakterien des Süß- und Salzwassers, Jena 1924; N. Ch o l o d n y. О новых способах исследования микрофлоры почв. Arch. f. Mikrobiologie I, 620 (1930).

³⁾ Б. Исаченко. Исследования над бактериями Северного Ледовитого океана, 1914.

Процессы, идущие на дне моря и в недрах нефтяных месторождений, идентичны и обусловлены деятельностью микроорганизмов (Н. Ушинский)¹⁾.

Образование аммиака и сероводорода под влиянием бактерий происходит не только за счет разложения белковых веществ, но также и за счет восстановления нитритов и сульфатов.

Область земной коры, где происходят жизнедеятельные проявления и сопровождающие их миграции элементов, называется биосферой. В биосфере живое вещество, представленное в виде огромных масс, специфически дифференцированных, фигурирует как мощный геохимический фактор, созидающий и разрушающий горные породы. Повсеместность распространения живого вещества обусловлена способностью его сопротивляться внешним влияниям, невзирая на узкий биологический интервал проявления жизни. Например, споры грибов выдерживают продолжительное действие температуры в 140° . Споры микробов не погибают во влажной среде при 120° ; для полного их уничтожения, по Дюкло, необходима температура в 180° . 24-часовое действие водяного пара не убивает некоторых бактерий (В. Омелянский). С другой стороны, споры бактерий не утрачивают своей жизнеспособности от влияния весьма низких температур, как, например, при хранении в жидком воздухе при минус 192°C в течение 20 часов и при минус 200° в течение нескольких месяцев (Макфейден). По опытам Беккереля споры мукорин не гибнут после пребывания их в течение 72 часов при минус 253° (в жидком водороде), а семена растений выдерживают в течение 10 часов холод в минус 269° . Таким образом, живое вещество способно сохраняться в пределах температурного интервала в 450° . Зеленое живое вещество жизнеспособно в пределах интервала в 140° , от минус 60° до плюс 80° .

Серобактерии безразлично относятся к температуре. По наблюдениям Zacharias'a зимой через покров льда Утиног пруда были видны темнокрасные массы *Chromatium*, но они хорошо растут также в горячих источниках, выдерживая температуру до 55° .

Живое вещество бактерий и дрожжей не разрушается под влиянием давлений до 3500 и до 8000 атмосфер; и в то же

¹⁾ Т. Л. Гинзбург-Карагичева. Микробиологические очерки, 1932; Г. А. Надсон. Микроорганизмы как геологические деятели, 1903; Edson S. Bastin. Problem of the natural reduction of sulfates. Bull. of the Geological Bureau of America, 37; 1926. Waksman, Selman, Hotchkiss и Carey Marine Bacteria and their Role in the Cycle of Life in the Sea. The Biological Bulletin, 65 137 (1933). Ю. Равич-Щербо. О роли микроорганизмов в выветривании горных пород. Архив биологических наук, 26, 1928. Д. Соколов. О микроорганизмах в почвенных слоях. Известия Академии Наук, 1932, № 5, 693. Е. Домрачева. Роль микроорганизмов в процессах почвообразования. Бюллетени почвоведения, 1930, № 1—4; J. B. Orr. Minerals in Pastures and their Relation to animal Nutrition, London, 1929; M. Lemoigne Mineralisation des composés azotés dans le sol. Conférence Bull. soc. chim. biol., 14, 1113 (1932) (Библиография); A. Fersman. Migration der chemischen Elemente, Abhandl. prakt. Geologie, 17—19, 1—11 (1929—1930); S. A. Waksman. Principles of Soil Microbiology.

время жизнь не уничтожается ■ пустоте, т. е. при давлении ■ тысячные доли атмосферного.

Анаэробные организмы существуют в среде, лишенной свободного кислорода. Многие микроорганизмы живут ■ среде исключительно минеральной, т. е. не содержащей вовсе органических веществ. Споры ■ семена сохраняются в форме латентной (скрытой) жизни при полном отсутствии воды ■ течение сотен лет, не утрачивая способности прорастания.

Bac. botryticola в борных горячих источниках Тосканы живет в насыщенном растворе борной кислоты; этот бацилл переносит без вреда 10% раствор серной кислоты. Некоторые микроорганизмы населяют крепкие растворы минеральных солей, губительные для большинства других живых существ. Дрожжи живут ■ растворах плавиковой кислоты; некоторые бактерии и инфузории переносят насыщенный раствор сулемы. Плесневой грибок *Penicillium glaucum* может существовать ■ 20%-ом растворе сернокислой меди, тогда как сине-зеленая водоросль *Spirogyra* погибает при наличии одной восьмидесятимиллионной процента сернокислой меди. Личинки некоторых мух не погибают ■ 10%-ом растворе формалина.

Существуют микроорганизмы с минеральным типом питания или так называемые прототрофы. Они распространены в глубинных зонах земной коры и, как анаэробы, способны жить и размножаться вне непосредственной зависимости от лучистой энергии солнца и от атмосферы. Живые бактерии были встречены ■ пластах каменного угля на глубинах ■ 400 и 1039 м, при температурах 30—40° (R. Lieske ■ E. Hofman). Так как содержание воды в этих глубинных слоях составляет всего 1,5—2,0%, то невероятно, чтобы эти микробы проникли ■ глубины с подземной водой; скорее, эти микробы нужно признать первично существующими и происходящими от бактерий ископаемого углерода, когда он находился в живых растениях. Сульфаторедуцирующие бактерии встречены ■ девонских слоях и ■ нефтяных водах Биби-Эйбата на глубине 500 м. Н. Ушинский нашел денитрифицирующие ■ десульфитирующие бактерии, образующие сероводород. При редукции нитратов и нитритов посредством бактерий (*B. subtilis*, *B. vulgatus*, *B. ramosus*, *B. anthracoides* и др.) происходит образование как промежуточного продукта — гидроксиламина (J. Blom¹⁾); α-нафтиламин или диметил-α-нафтиламин производят ■ культурах ■ присутствии иода характерное для гидроксиламина окрашивание.

Bacterium extorquens, выделенная из кишечника земляного червя, оказывает разрушительное действие на минералы ортоклаз, микроклин, олигоклаз, лабрадорит, нефелин, лейцит, авгит, турмалин, апатит ■ др.

Диатомовые водоросли способны разлагать каолиновое ядро глины (алюмосиликатов) при низкой температуре и с выделением тепла, независимо от лучистой энергии солнца.

¹⁾ Biochem Zeit. 194, 392 (1928). G. Lindsey ■ Ch. Rhines Journ. of Bacteriology 24, 489 (1922).

Прототрофы являются, повидимому, родоначальными формами жизни. После извержения вулкана Кракатау, уничтожившего все живое, пионерами жизни явились на этом острове прототрофные синезеленые водоросли.

Все эти примеры показывают, насколько живое вещество устойчиво и приспособляемо к самым разнообразным физическим и химическим влияниям. Это обстоятельство обуславливает неискоренимость и повсеместность живого вещества и сообщает ему доминирующее значение как фактора миграции химических элементов на земной поверхности.

12. Геохимическая энергия.

Исключительное могущество живого вещества находит свое выражение в его геохимической энергии. Живое вещество обладает весьма высокими химическими и биологическими потенциями (мощностями). Оно способно при сравнительно низких температурах, без наличия каких-либо сильно действующих реактивов, осуществлять такие реакции, которые могут быть в некоторых случаях воспроизведены искусственно при помощи высоких температур и сильных химических реактивов. Из подобного рода биодинамических реакций укажем, например, на ассимиляцию элементарного азота клубеньковыми бактериями, разложение углекислоты и синтез глюкоидов под влиянием зеленого живого вещества и лучистой энергии, разложение каолинового ядра лишайниками и бактериями и т. п.

Биологические потенции, которые нужно понимать как подведенные итоги множества химических потенций, находят свое выражение в особой форме движения живого вещества, в живом творческом преобразовании неживой материи; эта форма движения осуществляется в так называемом размножении организмов, и способом диффузии живого вещества в окружающую среду, а также способом, осуществляющим геохимическое назначение живого вещества при перемещении или миграции химических элементов в земной коре.

В. И. Вернадский в своей книге „Биосфера“ приводит ряд примеров поразительной скорости размножения. В государстве термитов на десятки и даже сотни тысяч бесполой особей приходится один производитель: это царица-матка, которая кладет непрерывно яйца иногда в течение 10 лет, в количестве нескольких сотен тысяч в год. Известны случаи кладки 60 яиц в минуту.

Howard¹⁾ указывает, что самка мухи может дать в течение 4 или 5 месяцев 5 598 720 000 000 экземпляров потомства. Roubaud²⁾ вычислил, что муха за срок от 1 мая по 21 сентября давала 9 поколений, имевших численность в 4 000 триллионов особей.

Поколение одной особи капустницы, согласно Herrick'у³⁾, в течение одного сезона может дать живого вещества весом в пять раз больше, чем вес всего населения земного шара.

¹⁾ L. O. Howard. The Insect Menace.

²⁾ Ann. Institut Pasteur, 36 (1922). См. также M. Prenant. Adaptation écologique et biocoenotique, Paris, 1934.

Обладая большой древностью происхождения, исчисляемой миллионами лет, и огромным числом видов, превышающим 4 миллиона, насекомые занимают особое положение среди прочих классов животного мира и по своей многочисленности и чрезвычайной приспособляемости грозят вытеснить другие формы живого вещества. Вредительская деятельность насекомых требует серьезных мер; например, расходы САСШ на борьбу с насекомыми составляют около 500 миллионов долларов в год (Е. Vouvier¹).

Самка кролика в течение 4 лет может дать потомство в 1 274 840 особей. Ежегодный убыток, причиняемый крысами, исчисляется в САСШ в 200 миллионов долларов. Крысиное поголовье Великобритании не уступает численности человеческого населения. Домашняя крыса, или рыжая крыса, пасюк (*Rattus norvegicus*) в 18-ом веке вытеснила черную крысу предыдущих столетий (*Rattus rattus*), которая была разносителем чумы. В 1727 году Паллас наблюдал массовое переселение рыжей крысы, которая в колоссальных количествах переплывала через Волгу, наводнившая Россию и Западную Европу²).

Луговой мотылек (*Loxostege sticticalis* L), опасный вредитель сельско-хозяйственных культур, иногда встречается в невероятных массах.

Мокржецкий³) описал случай движения гусениц колонной в 20 километров ширины, толщиной в 4,5 см, при чем в длину границы этой колонны терялись в степи.

В 1929 году ручным сбором на плантациях сахарной свеклы было собрано до 200 вагонов гусеницы. Вес гусеницы составляет в среднем около 0,049 г, а длина около 2,5 см.

Наибольшей скоростью размножения отличаются бактерии, существа, обладающие линейными размерами от 10^{-4} до 10^{-5} см. Деление бактерии происходит регулярно через каждые 22 минуты. В морях обнаружены бактерии, имеющие объем кубического микрона, т. е. 10^{-12} куб. см (Фишер). При условии беспрепятственного размножения одна такая бактерия может образовать сплошную пленку в $510065 \cdot 10^8$ кв. км в течение 36 часов.

В. И. Вернадский выражает геохимическую энергию размножения, или скорость передачи жизни, числом сантиметров, которые последовательные поколения дадут в секунду времени при сложении их наибольших размеров. Это число V для *Vibrio cholerae*, имеющего размеры в 10^{-5} см, равно 33 000 см/сек., т. е. скорость распространения жизни приближается к скорости распространения звуковых волн в воздухе. Для бактериофага, имеющего диаметр в $2 \cdot 10^{-6}$ см величина V равна 228 694 см/сек. Для крупного организма, например, для слона величина V равна 9,09 см/сек.

¹) Revue générale des Sciences, 43, № 2, 43 (1932).

²) M. A. Hinton. Rats and mice as enemies of man kind. British Museum Natural History, Economic Series № 8, 1931; M. A. Hinton. Biological principles in the control of destructive animals. Proc. Linnean Soc. London, 1931—1932, part IV.

³) Н. М. Кулагин. Вредные насекомые и меры борьбы с ними. Госиздат, 1927.

13. Геохимические постоянные и химическая дифференцировка видов.

Полный количественный учет геохимической энергии возможно получить, только зная целый ряд дополнительных данных, которые выражаются в так называемых геохимических постоянных. Эти последние, будучи обработаны математически, составляют признаки, способные дать дополнительную характеристику того или иного вида, т. е. являются восполнением признаков морфологической и химической диагностики вида.

Одним из важнейших признаков является средний вес организмов (p). Он может вариировать в пределах мира живых существ от триллионных долей грамма (бактерии: $n \cdot 10^{-10}$ до $n \cdot 10^{-13}$), до сотен миллионов граммов (китообразные: $n \cdot 10^8$ г) и даже находиться за пределами этих минимальных и максимальных величин, — с одной стороны бактериофаги и ультрабактерии, с другой стороны ископаемые гиганты животного мира, гигантские деревья и морские водоросли.

Кинетическая геохимическая энергия живого вещества выражается формулой

$$\frac{p \cdot v^2}{2}.$$

Кинетическая энергия жизни, отнесенная к гектару (10^8 квадратных сантиметров), при определенной величине K , представляющей собой коэффициент плотности жизни, или ареал жизни, приводит к формуле

$$A_1 = \frac{p \cdot v^2}{2} \cdot \frac{10^8}{K}.$$

Величина K сильно варьирует в зависимости от вида живого вещества. Так, для слона ареал жизни равен 30 квадратным километрам, для планктонных организмов на 1 000 куб. см морской воды приходится от 15 000 до 30 000 особей; для бактерий ареал столь мал, что почти не поддается представлению, содержание их в 1 куб. см, во всяком случае, менее 10^{19} , или числа молекул воды¹⁾.

Размножение организмов совершается в геометрической прогрессии; оно может быть выражено общей формулой: $2^n \Delta = N^n$, где n обозначает число суток от начала размножения, Δ — коэффициент темпа размножения, N^n — число особей, появляющихся через n суток.

Определение геохимической энергии требует весьма сложных вычислений, в зависимости от следующих случаев: 1) одно неделимое дает одно потомство и q особей и исчезает; каждая особь опять дает потомство через K лет в q особей и само погибает; 2) одна пара неделимых производит ежегодно $2q$ особей в течение n лет; каждая пара этого потомства, достигнув зрелости через год после рождения, производит ежегодно $2q$ особей и т. д.

¹⁾ В западной части Балтийского моря количество копепод на квадратную милю исчислено в 80 — 100 миллиардов. Ежегодно рыболовный участок в 16 кв. миль может выкормить копеподами 534 миллиона сельди, весом в $3,2 \cdot 10^{10}$ г. В кв. м Северного моря Hensen насчитывает сотни миллионов диатомовых.

Способность к...
через 4 лет после ка...
жизни, а через ка...
Для установле...
зимо определя...
которые являютс...
ляющими вычисл...
рость размножен...
Биометрия²⁾ про...
живого неделимо...
организма ($k \cdot r$); на...
социального поселе...
ство яиц, отклады...
поколений в год (g)
Одной из основн...
ская диагностика ор...
его химического с...
в виду количествен...
и образующихся из...
преимущественно с...
дифференциация ж...
сопровождается стр...
чет за собой диффе...
в пределах неде...
поскольку биокин...
большие изменен...
имеем нарастани...
цессе можно усм...
люционного про...
только усложне...
ростания числа...
нарастания тем...
в биосфере. Че...
шим запасом био...
быстрое и глуб...
водит проявлен...
только биохими...
ного субстрата...
нейшее углубл...
физиологическ

14. С

Основны...
ются В. И. Ве...
Живое ве...
энергией солн...
ется в настоя...

¹⁾ Е. В. Хол...
делимых, величин...
ных. Академия Н...
²⁾ J. Мас I

3) Способность к размножению появляется не через 1 год, а через K лет после рождения. 4) Размножение происходит не ежегодно, а через каждые I лет ¹⁾).

Для установления специфических признаков вида необходимо определение целого ряда биометрических показателей, которые являются геохимическими постоянными вида, позволяющими вычислить коэффициент темпа размножения (Δ), скорость размножения (v) и био-кинетическую энергию (e).

Биометрия ²⁾ простирается на средний и максимальный вес живого неделимого (m и m^1); на наибольшее среднее измерение организма ($k \cdot r$); на ареал жизни (K_3); на число неделимых социального поселения, например, у насекомых (N); на количество яиц, откладываемое одним неделимым (q); на количество поколений в год (g) и т. д.

Одной из основных проблем биогеохимии является химическая диагностика организмов, т. е. распознавание вида из данных его химического состава, причем в первую очередь имеется в виду количественное распределение элементов, а затем уже образующихся из этих элементов молекулярных соединений, преимущественно органических соединений. Всякая химическая дифференциация живого вещества в ходе эволюции непременно сопровождается структурной дифференциацией, а последняя влечет за собой дифференциацию функциональную, физиологическую в пределах неделимого и биологическую в пределах вида; поскольку биокинетическая энергия вызывает все большие и большие изменения внешней (космической) среды (ареала) мы имеем нарастание геохимической энергии вида. В этом процессе можно усмотреть как бы диалектическую установку эволюционного процесса, который представляет собой процесс не только усложнения структуры и формы живого вещества, но и нарастания числа элементов, участвующих в жизнедеятельности, нарастания темпов миграции элементов внутри организма и в биосфере. Чем выше и совершеннее форма развития, тем большим запасом биокинетической энергии она обладает, и тем более быстрое и глубокое возмущение в окружающей среде производит проявление жизни. В аспекте биохимии мы будем касаться только биохимических потенций и химического состава жизненного субстрата в пределах отдельного организма, минуя дальнейшее углубление в динамику живого вещества в смысле физиологическом, биологическом, и геохимическом.

14. Основные положения биогеохимии.

Основные положения биогеохимии формулируются В. И. Вернадским следующим образом.

Живое вещество создается и поддерживается космической энергией солнца. Масса живого вещества суши и моря исчисляется в настоящее время в 10^{17} тонн и составляет около 0,1%

¹⁾ Е. В. Холодовский. Определение геохимической энергии (число неделимых, величины Δ и α). Наставление для определения геохимических постоянных. Академия Наук СССР, Ленинград 1931 г.

²⁾ J. MacLeod, Quantitative Method in Biology, 1926.

веса земной коры. Живое вещество в течение всего геологического времени входит в геохимические циклы химических элементов в биосфере и вносит при миграции их определенную геохимическую энергию, исходящую от солнца. Живое вещество находится в непрерывном химическом обмене с космической средой, его окружающей.

Геохимическая биогенная энергия стремится в биосфере к максимальному проявлению (первый биогеохимический принцип). При эволюции видов выживают те организмы, которые своею жизнедеятельностью увеличивают биогенную геохимическую энергию (второй биогеохимический принцип).

Никогда не наблюдалось образования живого организма из неорганической материи без участия другого живого вещества (принцип Реди). Организмы могут жить как в среде характеризуемой обычными законами тяготения, так и в среде молекулярных сил. Их минимальные размеры, достигая 10^{-6} см, заходят в область молекул.

Чем меньше организм, тем больше его биогеохимическая энергия, и тем быстрее он создает новые себе подобные организмы. Скорость этого создания имеет определенный предел (биологический элемент времени).

Жизнь организма представляет необратимый процесс и кончается для отдельного организма смертью. Все живое вещество, находящееся в биосфере, в целом тоже проявляет себя в необратимом процессе в течение геологического времени, в смене поколений.

В отличие от свойств космической среды термодинамическое поле живого организма обладает резко выраженной диссимметрией (принцип Пастера). Диссимметрия эта выражена особым характером симметрии пространства, занятого живым веществом (существование энантиоморфных полярных векторов) и неравенством между правым и левым характером явлений (обобщение Пастера). Всякое явление или вещество, обладающее диссимметрией, происходит от причины, явления или вещества, обладающего такой же диссимметрией (принцип Кюри).

15. Дисимметрическая ориентация живого вещества¹⁾.

Диссимметрия живого вещества была открыта Л. Пастером в 1848 г.

При изучении кристаллических форм органических соединений, находящихся в организмах, Пастер заметил уменьшение их симметрии, появление правых и левых форм при распадении рацематов на свои правые и левые антиподы. Это нарушение симметрии, наблюдаемое также в растворах, он назвал молекулярной диссимметрией. Получаемые из рацематов правые и левые

¹⁾ В а т а н п. Проблема асимметрии в биохимии. Arch. Pharm. und Ber. deutschen pharmaz. Ges. 269, 356. (1931) W. Ludwig. Rechts-Links-Problem im Tierreich und beim Menschen. Monograph. aus dem Gesamtgebiet der Pflanzen und Tiere, 27 Band, 1932.

многогранники были лишены центра и плоскостей симметрии и приобретали способность по растворении вращать поляризованный свет вправо или влево—как правые и левые антиподы.

Изучая фигуры травления кристаллов сильвина посредством концентрированных растворов различных органических оптически активных соединений, Hettich мог обнаружить дисимметрию фигур коррозии. Рост и коррозия кристаллов, как показал G. Friedel, определяются сочетанием двоякого рода симметрий—симметрии кристалла и симметрии действующего на него раствора. M. Royer¹⁾ исследовал коррозию кальцита под влиянием горячих концентрированных растворов правой и левой винных кислот; при наблюдении в поляризационном микроскопе можно было обнаружить дисимметрию фигур травления; правая винная кислота дает правые фигуры травления, левая винная кислота дает левые фигуры травления, а рацемическая винная кислота дает симметрические фигуры травления.

Голоэдрический кристалл кальцита, парагемиздрический кристалл доломита, антигемиздрический кристалл каламина при действии концентрированных растворов органических оптически активных веществ (кислот, алкоголей, терпенов) испытывают дисимметрические коррозии, при чем на кальците появляются гемиздрические голоаксные формы, на доломите и каламине—тетартоэдрические формы.

Гуминовые вещества и нефтяные масла действуют на кристаллы кальцита, как активные вещества. Коррозия может служить способом определения оптической активности. В природе можно также наблюдать дисимметрические коррозии кристаллов. Дисимметрия свойственна не только организмам, но и органическим комплексам, обращающимся в биосфере.

Способность кристаллов вращать плоскость поляризации света вправо или влево обусловлена спиральным правым или левым расположением их атомов. В растворе это явление наблюдается при наличии асимметрических атомов углерода, азота, алюминия и др. Пастер нашел еще, что вместо появления двух антиподов в равном числе, как этого требуют законы симметрии, выделяется только какой-нибудь один из антиподов или один явно преобладает над другим. Это явление дисимметрии обусловлено исключительно феноменом жизни и не наблюдается в космической среде. Если нефти и обладают молекулярной дисимметрией, правым или (очень редко) левым вращением, то это связано с биогенным происхождением нефтей.

Пастер полагал, что в живых организмах устойчивы только вправо ориентированные спирали, т. е., что пространство, занятое живым веществом, благоприятствует сохранению только правых молекулярных структур; в большинстве случаев среди био-органических соединений преобладают правые антиподы, которые являются натуральными. Появление в поле жизни одного антипода вызывает исчезновение другого антипода, тогда как в космической среде оба антипода встречаются в равных количествах; например, в каждом месторождении кварца встречаются в одинаковом числе правые и левые кристаллы кварца.

Живые организмы (плесневые грибки, дрожжи, бактерии) различно относятся к правым и левым антиподам: они могут усваивать только правые антиподы и не трогают левых.

Как отметил еще Бернарден де Сен Пьер, „все моря наполнены одностворчатых раковинами бесчисленного множества видов, у которых все завитки направлены в ту же сторону, т. е. слева

¹⁾ Bull. Soc. franç. Mineralogie, 53, 350, (1930)

направо, подобно движению земли, если поставить их отверстием к северу и их концом к земле. Лишь очень малое число видов составляет исключение... Их формы повернуты справа налево.

Направление спиралей раковин одного и того же вида может меняться в течение геологического времени; например, раковины всех *Fusus antiquus* нижне-пермские — все левые, а современные — правые. Подобное же перемещение энантиоморфизма наблюдается в онтогенетическом процессе: в ряде случаев эмбрионы гастеропод дают левые спирали, а взрослые формы — правые. Перемещение энантиоморфизма отмечено также под влиянием географических изменений: *Lonistes* из озера Танганайки имеют левые спирали, а из озер Ниассы и Виктории — правые¹⁾.

В. И. Вернадский считает правое и левое направление свойством трехмерного или вообще нечетномерного пространства, точно так же, как время представляет собою одно из измерений пространства²⁾.

16. Биологические излучения.

Видимый свет есть только незначительный участок обширного спектра радиации; он не обнимает даже одной октавы, простираясь от $0,76 \mu$ до $0,4 \mu$ или от 7600 \AA до 4000 \AA . Радиация представляет собой способ переноса энергии в пространстве. Весь спектр лучистой энергии состоит из 57 октав, начиная от длины волн в 4 километра и кончая длиной волн в $0,5$ икс или $\frac{1}{5000}$ ангстрема³⁾.

Старая теория света принимает прохождение волн через возмущаемую среду, так называемый эфир. Каждый род радиации характеризуется определенной длиной волн λ и частотой ν ; произведение $\lambda\nu$ дает скорость распространения радиации. Она не зависит от рода радиации и равна $3 \cdot 10^{10}$ см в секунду.

Старая волновая теория однако не может объяснить всех явлений радиации; теория квантов и новая волновая механика допускают, что радиация состоит из маленьких пучков или частичек энергии, или квантов, ассоциированных с волнами. Размер частицы энергии (кванта) связан с частотой волны посредством универсальной константы (константы Планка), имеющей значение $6,47 \cdot 10^{-27}$ эрг-секунд. Для каждого рода радиации с частотой ν квант энергии равен $h\nu$ эргам. Эта энергия очень мала и предпочтительно ее выражают в молекулярных

¹⁾ В. И. Вернадский. Изучение явлений жизни и новая физика. Известия Академии Наук СССР, 1931, 423; F. M. Jaeger. Lectures on the principle of Symmetry, 1920.

²⁾ В. И. Вернадский. Проблема времени в современной науке. Известия Академии Наук СССР, 1933, 511. Melchior Palagyi, B. III. Zur Weltmechanik. Beiträge zur Metaphysik der Physik (теория времени как течения пространства).

³⁾ Для измерения длины волны пользуются следующими единицами: миллимикронами ($\mu\mu$) и ангстремами (\AA) 1 см равен $10^{-4} \mu$, или $10^{-7} \mu\mu$ или 10^7 \AA . Один ангстрем равен 1000 иксам.

квантах, т. е. в количестве энергии (в калориях), содержащейся в N квантах, где N представляет собой число молекул в одной грамм-молекуле— $6,06 \cdot 10^{23}$.

Морфологически дифференцированное автотрофное живое вещество обладает свойством с одной стороны поглощать излучения определенной длины волны, с другой стороны испускать излучения.

Лучистая энергия определенной интенсивности и качества является стимулом жизненного процесса; при большей, неббиологической интенсивности она является деструктивной. По видимому, все ткани способны отчасти поглощать лучи видимого и невидимого спектра, но существуют в организме такого рода биоорганические комплексы, которым этого рода поглощение присуще в особенно выраженной степени, и благодаря которым свет вызывает биофотохимический эффект.

К такого рода комплексам относится, например, хлорофильный агрегат зеленого листа, холестерол-содержащие образования, роговой эпидермальный слой, препятствующий проникновению ультра-фиолетовых лучей внутрь тела, порфириновый комплекс, наконец зрительный пурпур колбочек сетчатки глаза, пигменты растений и животных.

С другой стороны, в процессе своей жизнедеятельности организмы излучают видимые и невидимые волны света. Благодаря наличию в составе живого вещества радиоактивного калия, рубидия, возможно—урана и тория, а также радия и радиоактивных биотопов многих химических элементов, живой организм перманентно эмануирует (испускает) α -, β - и γ -лучи. Как показали исследования Гурвича, на которых мы остановимся ниже, всякая живая клетка испускает ультрафиолетовые лучи столь малой интенсивности, что они не могут быть даже зафотографированы. Наконец, живые организмы, как известно, могут испускать интенсивные видимые лучи; многие животные, особенно же бактерии, обладают свойством биолюминесценции или свечения. Существуют животные, продуцирующие электрические волны, например, электрический скат и др. Наконец, имеются некоторые основания к допущению, что мышечная и нервная ткани, особенно же нервные центры высших животных, не только воспринимают, но и продуцируют электромагнитные волны (П. П. Лазарев).

Изучая механизм деления клетки, или митоза, Haberland впервые установил, что митоз ускоряется при поранении клетки. Это раневое раздражение вызывается продуктами клеточного распада, которые Габерланд обозначил как некрогормоны. Затем Bataillon показал, что партеногенетическое развитие яиц амфибий возбуждается при поранении яиц. Эти наблюдения послужили исходным пунктом для обширных исследований Гурвича, приведших к созданию теории митогенетической индукции и к доказательству ультрафиолетовых излучений живыми клетками. Было показано экспериментально, что корешок лука испускает лучи, которые вызывают у другого корешка лука усиление митоза на расстоянии. Индуцирующий корешок или индуктор действует в указанном смысле на воспринимающий индукцию корешок или на детектор лишь после определенного

времени экспозиции, или выдержки (2 — 3 часа). Гурвич полагает, что здесь мы имеем дело с процессом воздействия особого энзима митотазы на специфический субстрат митотин, аналогично представлениям Dubois относительно феномена свечения, при котором имеет место воздействие энзима люциферазы на особый субстрат люциферин.

Митогенетические или митозные лучи обладают способностью прямолинейного распространения и правильного отражения. Они непрозрачны для стекла толщиной свыше 20—30 микронов и свободно проникают через кварцевую пластинку ■ 4—6 мм. Но если кварцевую пластинку покрыть тончайшей пленкой желатины, митозные лучи ею поглощаются. Митозные лучи представляют собою ультрафиолетовые лучи. На основании этих данных можно установить длину волны митозных излучений в интервале длины волны от 2000 до 2400 Å (ангстремов) ¹⁾.

Интенсивность митозного излучения весьма мала, и при наличии искусственного индуктора (слабая искра от индукционной катушки в 4 вольта) экспозиция не должна превышать 1 минуты, чтобы действие лучей было биологическим, т. е. не убивало клетки. Корешок лука, как детектор, оказался в 600 раз более чувствительным, чем самые чувствительные, сенсibilизированные фотографические пластинки. Этот порядок сверхчувствительности напоминает феноменальную чувствительность человеческого глаза к видимому свету, а также фототропическую чувствительность растений. Для того, чтобы на фотографической пластинке получить изображение от митозного излучения свежих дрожжей, необходима была бы экспозиция в течение 600 часов, тогда как биологический детектор открывает митозные лучи после экспозиции в течение 6 минут. Интенсивность митозных лучей, исчисляемая на каждую клетку поверхности дрожжевой культуры, не превышает 15 квант в минуту. При попытках обнаружить центры митогенетических излучений в зародышах растений оказалось, что подобных центров не существует, и вся ткань испускает диффузное митозное сияние. Если ткань подвергнуть действию какого-либо наркотического вещества, митозное сияние исчезает. Что мы имеем здесь дело с биодинамическими явлениями, показывает следующий опыт. Корешок лука, растертый в кашу, делится на две порции: одна остается в течение суток в холодном месте, другая нагревается в течение 5 минут при 60°C. Каждая порция в отдельности утрачивает митогенетическую способность, но после смешения вместе обеих порций вновь появляется митогенетический эффект. Повидимому, мы имеем дело с ферментативным процессом окисления какого-то лабильного соединения.

Наличные факты говорят в пользу того предположения, что митогенетическое излучение не является продуктом воздействия какого-то особого специфического фермента (митотазы) на специфическое вещество (митотин), а является продуктом всякого

¹⁾ С. Зальвинд и Г. Франк. Митогенетические лучи и деление клеток, 1930; A. Gurwitsch, Die mitogenetische Strahlung, Berlin 1932

Здесь хемотропизм...
Констатирование...
счета числа клеточных ин...
ной культурах. Это дости...
тельного фотозлектрическо...
ко число индивидов устано...
кровных телец, или по...
Митогенетические рати...
реакциями окисления: Fe...
перманганатом калия и др...

17. Би

Весьма широко распр...
ственно связанным с пр...
вляется биологическое с...
мого спектра живым вещ...
организмов, микробов, р...

Способность свечения...
ных и органических ве...

Светозлучение в ор...
люминесценции мертво...
лучей видимого или не...

В основе свечения...
шей части окислитель...

амарина, гидробензам...
дегида перекисью во...

мида с хлорпикрино...
с образованием фосге...

нии силикаль-гидрокс...
которое дает люмино...

лейкон; этот послед...
силлин, а затем снова...

Из ярко светящих...
жуков *Luciola*, ивано...

grophus posticulus).
Особенное мясе, дере...
моря, вызываемое ми...
в разных широтах и...

¹⁾ В средней част...
блюдаются еще и...
А. С.

энзимдействия, будет ли оно окислительное (оксидативное) или глюколитическое; или протеолитическое. Митозная индукция представляет собой случай хеомлюминесценции, т. е. распада химического соединения, сопровождаемого излучением энергии. Здесь хеомлюминесценция происходит в условиях энзиматического распада.

Констатирование индукционного эффекта возможно путем счета числа клеточных индивидов в облученной и в контрольной культурах. Это достигается также применением чувствительного фотоэлектрического нефелометра Франка. Проще однако число индивидов установить в обычной счетной камере для кровяных телец, или по мицетокритному способу Braines'a.

Митогенетические радиации могут быть вызваны химическими реакциями окисления: FeSO_4 с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, щавелевой кислоты перманганатом калия и другими (А. Braunston и А. Potozky).

17. Биоллюминесценция.

Весьма широко распространенным феноменом, непосредственно связанным с процессами жизнедеятельности, представляется биологическое свечение, т. е. испускание лучей видимого спектра живым веществом. Известно множество светящихся организмов, микробов, растений, морских и наземных животных.

Способность свечения наблюдается среди многих минеральных и органических веществ свойством люминесценции обладают препараты радия, соли урана.

Светоизлучение в организмах представляет собою род хеомлюминесценции мертвой материи, происходящей под влиянием лучей видимого или невидимого спектра (эманаций, рентгеновских, катодных, проникающих и другого рода лучей).

В основе свечения лежат химические превращения, по большей части окислительные, например, свечение фосфора, лофина, амарина, гидробензамида; окисление пирогаллола и формальдегида перекисью водорода; взаимодействие фенилмагниибромида с хлорпикрином; соединение окиси углерода с хлором с образованием фосгена и т. д. Кауцкий нашел, что при окислении силикаль-гидроксида $\text{Si}_2\text{O}_2\text{H}_2$, вещества темнокрасного цвета, которое дает люминесценцию, оно превращается в бесцветный лейкоп; этот последний может перейти в бесцветный оксидосилин, а затем снова в силикаль-гидроксид.

Из ярко светящихся наземных животных следует отметить жуков *Luciola*, ивановых червячков, бразильских кукойосов (*Ru-gorhorus posticulus*). Широко встречаются фотобактерии на гниющем мясе, дереве и т. д.

Особенное внимание привлекает так называемое свечение моря, вызываемое множеством морских организмов, обитающих в разных широтах и на различных глубинах¹⁾.

¹⁾ В средней части Атлантического океана фиолетовые и синие лучи наблюдаются еще на глубине 500 м, а ультракрасные на глубине 1000 м, и лишь на глубине 1700 м исчезает проявление солнечного излучения (E. Martonne, A. Chevalier и L. Cuenot. *Traité de geogr. phys* III, 1344, (1927). V. Shelford и F. Goll. *A. Study of Light Penetration in to sea water made with*

Особый интерес возбуждает свечение организмов, живущих на больших глубинах (свыше 500 м), куда совершенно не проникает солнечный свет; эти глубины, однако, освещены желтым и голубоватым сиянием биологических лучей, и животные этих глубин обладают органами зрения, они окрашены в яркие цвета. На глубинах в 5000 м обитают кораллы *Umbellula*, *Virgularia*, *Morsea*, коралловые полипы *Gorgonia*, черви *Polypnoe fulgurans*, затем бринзингии (*Brinsingia*).

У некоторых животных органы свечения одновременно являются органами зрения.

Р. Дюбуа сделал попытку выяснить сущность процесса свечения у вида *Pholas*, который сецернирует (источает) светящуюся слизь; эта слизь не теряет способности свечения даже некоторое время после фильтрования, затем она угасает, становится темной. Если эту темную слизь нанести на поверхность тела сваренного *Pholas*, свечение вновь появляется.

Если разделить слизь на две порции, одну порцию прокипятить, а другую хранить до угасания, то после смешения обеих порций свечение восстанавливается. Спиртовая вытяжка из органов свечения после ее высушивания и после растворения в дистиллированной воде обнаруживает свечение, если к ней прибавить несколько кусочков из остатка, не извлекаемого спиртом. Дюбуа полагает, что спиртовой экстракт содержит какое-то вещество, которое он назвал люциферин, и которое способно давать свечение при действии особого фермента, люциферазы. Е. Harvey изучал люциферин из *Cypridine Hilgendorffii*, огненной мухи, и действие на него люциферазы. 1 г люциферина при свечении развивает только 0.1 калории, тогда как 1 г глюкозы дает при сгорании 4000 калорий, следовательно, мы здесь имеем процесс, отличный от окисления глюкозы, и при свечении не образуется CO_2 . Е. Harvey полагает, что в люциферине мы имеем вещество аналогичное лейкометиленовой синьке.

Светящее вещество не является липидом, ибо оно нерастворимо в эфире и в хлороформе. Оно не показывает реакций на глюкозиды и протиды. Редуктивно-окислительная система, лежащая в основе процесса биолюминесценции, не содержит ни пероксидазы, ни глутатиона (К. Heyasi и М. О. Kuzama¹⁾).

Кристаллический люциферин получен Sakyō Kanda из ципридин осадением эфирных экстрактов насыщенным алкогольным раствором хлористого кадмия. Люциферин содержит фосфор²⁾.

Вообще разгадку индукции биологических излучений, следует искать в области проникающих космических излучений.

Kurz Photo-Electric cell with particular Reference to the Distribution of Plants. Publications Paget Soud Biological Station Washington Vol. 3. 64 (1922); G. Clarke Observations on the Penetration of Daylight into Mid-Atlantic and Coastal Waters. The Biological Bulletin, 65, 317 (1933).

¹⁾ Chem. Zentralblatt, 1931. I, 630.

²⁾ Chemical Abstracts, 26, № 16, 4351 (1932), E. Harvey, Ueber Luciferase von leuchtenden Tieren. Abderhaldens-Handbuch biolog. Arbeitsmethoden, 4 (1) 827 (1930); E. Harvey, The Nature of Animal Lights 1919; C. F. Hickling, A New Type of Luminescence in Fishes. Journ. Marine Biolog. Association 8, № 4, 914 (1925)

Баланс углерода
мени). Прич

По приближенным
атмосфере и атмосфере со
ческих элементов, тогда
ний 25,80%, алюминий
натрий 2,36%, калий 2,23%

Содержание CO_2 в 10
в 0,03%, сера и фосфор—
в 2,816–3,027 г, и состав
что соответствует 6,0·10¹⁰

Нужно принять во
потребляется 10⁹ тонн ка
углекислыми газами¹⁾.

Часть CO_2 атмосфер
метеоритов.

Для сохранения изве
мосфере наибольшее зна
 CO_2 растениями с выделе
выветривании горных по
быть точно установлены
влияние зеленого веще
 CO_2 , поглощенная листь
в зимний период разру

T. Sterry Hunt подс
с образованием каолин
при поверхности всего
титься CO_2 в 21 раз
в атмосфере.

Растворимые карб
в океан и служат ма
ковин, коралловых ри
тонн растворенного д
3,316·10¹⁴ тонн углер
Ежегодный прино
метрических тонн²⁾.

По вычислению Reinan
отдать 312 частей воды. Э
калорий, а энергия испаре
воды 312·606 = 189 072 ка
ходует 189 072 + 2550, и

¹⁾ А. Ферсман. Хими
The Data of Geochemistry,
²⁾ Compt. rend. de l'Ac.
³⁾ H. Lundegardh.
⁴⁾ Мировой запас иско
на 1 октября 1927 г., исчис
нефти в 1930 году, по чис
1 407 880 тысяч баррел
⁵⁾ Н. W a t t
1933. (11. W a t t

18. Баланс углерода в течение геологического времени¹⁾. Причины вымирания видов.

По приблизительным подсчетам содержание углерода в океане, литосфере и атмосфере составляет 0,18% от всей массы химических элементов, тогда как кислород составляет 50,02%, кремний 25,80%, алюминий 7,30%, железо 4,18%, кальций 3,22%, натрий 2,36%, калий 2,28%, магний 2,08%. Азот дает цифру в 0,03%, сера и фосфор—по 0,11%²⁾.

Содержание CO_2 в 10 000 литрах воздуха было установлено в 2,816—3,027 г, ■ составляет во всей атмосфере $2,2 \cdot 10^{12}$ тонн, что соответствует $6,0 \cdot 10^{11}$ тонн углерода (A. Krogh)³⁾.

Нужно принять во внимание, что в настоящее время ежегодно потребляется 10^9 тонн каменного угля, обогащающего атмосферу углекислыми газами⁴⁾.

Часть CO_2 атмосферы происходит от сгорания углеродных метеоритов.

Для сохранения известного постоянства содержания CO_2 в атмосфере наибольшее значение имеют два фактора: 1) разложение CO_2 растениями с выделением кислорода; 2) поглощение CO_2 при выветривании горных пород. Величины этих факторов не могут быть точно установлены. Е. Cook полагает, что разрушительное влияние зеленого вещества компенсирует продукцию CO_2 . Вся CO_2 , поглощенная листьями, ежегодно возвращается в атмосферу в зимний период разрушения листвы.

T. Sterry Hunt подсчитал, что при выветривании ортоклаза с образованием каолина и карбонатов при глубине в 500 м и при поверхности всего земного шара должно было бы поглощаться CO_2 в 21 раз больше того количества, которое имеется в атмосфере.

Растворимые карбонаты, продукты выветривания, попадают в океан и служат материалом для седиментов (отложений), раковин, коралловых рифов. В океане содержится $5,528 \cdot 10^{14}$ метрич. тонн растворенного двууглекислого кальция, что соответствует $3,316 \cdot 10^{14}$ тонн углерода.

Ежегодный принос CO_2 в океан из рек равен $961\,350 \cdot 10^3$ метрических тонн⁵⁾.

По вычислению Reipau растение для связывания одной частицы CO_2 должно отдать 312 частей воды. Энергия превращения 1 г CO_2 в гексозу требует 2550 калорий, ■ энергия испарения 1 г H_2O составляет 606 калорий, или для 312 г воды $312 \cdot 606 = 189\,072$ калорий. Для ассимиляции 1 г CO_2 , таким образом, расходуется $189\,072 + 2\,550$, или 191 622 калорий.

1) А. Ферсман. Химические элементы земли и космоса, 1923; F. W. Clarke. The Data of Geochemistry, Washington 1924.

2) Compt. rend. de l'Ac. de Sciences, 1929, 1000.

3) H. Lundegardh. Der Kreislauf der Kohlensäure in der Natur, Jena, 1924.

4) Мировой запас ископаемого угля, по сводкам Геологического Комитета на 1 октября 1927 г., исчислялся в 7 714 407 миллионов тонн. Мировая добыча нефти в 1930 году, по отчету объединенных роттердамских банков, составляла 1 407 880 тысяч баррелей (баррель составляет 159 литров, или 136 кг, или $\frac{1}{7}$ тонны).

5) H. Wattenberg. Kalziumcarbonat und Kohlensäuregehalt des Meerwassers. 1933. (Научные результаты немецкой Атлантической экспедиции на судне „Метеор“ в 1925—1927 г.)

Между фотосинтетическими процессами и усвоением отдельных биогенных элементов (N, P, Si, S, K, Ca, Mg, Fe) существуют математические закономерности. На каждые 100 частей углерода растение резорбирует 3 или 4 части азота, 2 или 3 части фосфорной кислоты и т. д.

Урановый ион вызывает более интенсивное усвоение CO_2 , повышение динамики фотосинтеза и более энергичное усвоение отдельных биогенных элементов.

Разложение органической материи или остатков организмов в океане, в области придонного ила, создает зону, богатую углекислотой, вызывающей растворение известковых раковин, непрерывно падающих на дно. Это же разложение обуславливает редуцирование гипса, при чем образуются сульфиды, а из них при действии CO_2 сероводород, создающий иногда сероводородную зону в морях; такое явление имеет место, например, в Черном море, где в образовании сероводорода принимают участие микроорганизмы.

Вода Черного моря с глубины в 175 метров насыщена сероводородом, образовавшимся под влиянием десульфуризирующих бактерий, разлагающих сульфаты морской воды и грунта (*Microspira aestuarii*). Но в Черном море протекает и обратный процесс, именно, окисление сероводорода до серы и серной кислоты. Черное море имеет две зоны — окислительную и восстановительную. На месте соприкосновения сероводорода с кислородом существует окислительная бактериальная пленка, преграждающая доступ сероводорода в верхний слой воды (гипотеза Егунова). В пленке обитают серобактерии и тионовокислые бактерии (*Thiobacillus thioparus*)¹⁾.

Углерода в осадочных породах в 30 000 раз больше, чем в атмосфере.

Т. Chamberlin полагает, что количество CO_2 , ежегодно выводимое из атмосферы горными породами, равно $1,62 \cdot 10^9$ тонн. Все эти подсчеты, конечно, весьма гадательны. Что касается образования первичной атмосферы, то она, согласно воззрениям Т. Chamberlin'a, возникла из газов метеоритов, падавших на Землю, состояла из космических CO_2 , CO, N, H и CH_4 и вовсе не содержала кислорода²⁾.

Согласно вычислениям В. Агафонова, общая масса углерода в почвах земной поверхности составляет 10^8 тонн, а все содержание углерода в земной коре равно 10^{12} тонн.

Почвенный углерод представляет собою остатки животных и растительных организмов, которые служат для создания новых форм жизни; часть почвенного углерода, благодаря деятельности микроорганизмов, переходит в атмосферу в виде углекислого газа. Вычислено, что растения расходуют в год $1,37$ часть всей CO_2 , содержащейся в атмосфере; весь запас ее истощился бы за 37 лет, если бы не пополнялся благодаря сгоранию органических соединений в организмах животных и процессам гниения и тления в почвах. Значительное количество углерода заключено в придонном иле морей и океанов, и некоторая часть находится в растворенном виде в морской воде. Если подсчитать то количество углерода, которое распределено в почвах континентов, то на долю живого вещества растительного и животного мира приходится сравнительно небольшой процент, который еще более уменьшается при учете ископаемого углерода в недрах земли, как-то: каменных и бурых углей, нефтей, сланцев и битумов. Количество живого углерода на земной поверхности составляет лишь небольшую долю общего углеродного запаса земли.

Начиная с археозоя, с тех пор как появились на земле живые организмы, размножаясь, эволюционируя и вымирая, они производят миграцию химических элементов, составляющих их тело, не только в пространстве, но и во времени. Так как главным

1) Труды Севастопольской биологической станции, 11, 127 (1930)

2) P a y e n. Stellar Atmosphere, 1925

химическим элементом является углерод, то проследить его баланс в течение геологического времени представляется особенно важной задачей¹⁾.

Исходя из весьма вероятного допущения, что количество каждого химического элемента, входящего в цикл жизни, есть величина постоянная или к ней близкая, мы можем также по отношению к углероду наметить области его распределения на земной поверхности. Углерод может встречаться в следующих формах: 1) в газообразной, как углекислый газ атмосферы; 2) в виде карбидов в глубоких недрах земли; 3) в виде ископаемых углеродистых соединений (нефть, каменный уголь, сапропель, битумы, графит, сланцы и др. каустобиолиты и карбонатные породы); 4) в составе живого вещества животных и растений.

Углекислота атмосферы и ископаемые углеродистые соединения имеют биогенное происхождение. Совершенно не поддается какому-либо учету карбидный углерод, но он и не участвует в жизненном цикле преобразований углерода и перераспределения его по областям: атмосфера — живое вещество — ископаемое отложение (каустобиолит). Карбидный углерод имеет значение как первичный запас этого элемента на земле, давший происхождение той массе углерода, которая перманентно, в течение геологического времени, обращается в жизненном цикле. Невозможно определить, в какой мере увеличивается первично проникшая в биосферу масса углерода в течение геологического времени, в каких количествах происходят вследствие деятельности вулканов новые поступления углерода из глубоких недр земли. С другой стороны, трудно учесть то количество углеродного запаса биосферы, которое временно выбывает из жизненного цикла в виде ископаемых углеродистых соединений и биолитов (мел, доломит и др. минеральные породы). Однако по отношению к биолитному углероду можно допустить, что он находится в геодинамическом равновесии с углеродом живого вещества. Напротив, ископаемый углерод почти нацело выводится из жизненного цикла и вызывает в течение геологического времени огромную убыль первозданного запаса углерода. Отсюда можно заключить, что жизнь должна сокращаться в своем объеме вследствие сокращения массы углерода. При гибели животных и растительных форм наибольшая часть их тела подвергается распаду до углекислоты, азота и т. д., в особенности, если дело касается форм низшей организации, каковые преобладали в геологическое время. Любое органическое вещество в процессе минерализации частично избегает разрушения, преобразуясь в продукты с конденсированным кольчатым строением. Гумификация делает органические вещества недоступными для бактерий и приводит к образованию каустобиолитов (Hutchinson, Clayton, Орлов).

¹⁾ F. Pax. ■ W. Arndt. Die Rohstoffe der Tierreiches, 10 Lief. Subaquatische zoogene Gesteine; A. Schwarz. Der tierische Einfluss auf die Meeressedimente "Senkenbergiana" Bd. 14 W. № 3. K. Andréе. Geologie des Meeresbodens, II 1920; W. Emmons, G. Thiel, C. Staufer и J. Allison. Geology, 1933

Эры жизни.

Жизнь на земле существует, судя по палеонтологическим и геологическим данным, около двух миллиардов лет. В пегматитах Онтарио и Квебека, древностью в 1 230 млн. лет, судя по содержанию в них урана и свинца, находятся следы углерода, признаки существования низших растений. За этот период в два миллиарда лет можно установить пять эр животной жизни и четыре эпохи великих вымираний.

I. Эра трилобитов (протерозойская) представляла исключительное господство беспозвоночных и продолжалась до кембрия включительно. С ордовики начинается вымирание трилобитов, брахиопод, иглокожих и т. д., и появляются панцирные рыбы.

II. Эра панцирных рыб (эопалеозойская) простирается до готландия и девона, когда происходит второе великое вымирание, и появляются крытоголовые амфибии, стегоцефалы и рептилии на смену панцирным рыбам.

III. Эра стегоцефалов и термофильных рептилий господствует до конца юрского периода, когда наступает третье великое вымирание и перестройка фауны, рептилий и рыб. Нарождаются гигантские наземные формы, характеризующие последующую эпоху.

IV. Эра рептилий (эо-неозой), за которой следует 4-е великое вымирание и появление в кенозое фауны млекопитающих и птиц.

V. Эра млекопитающих и птиц переходит затем в новейшую эру, в которой преобладающее значение занимает человек.

Последняя — это уже современная, психозойская эра. Каждый геологический период и каждая эпоха заканчиваются вымиранием большего или меньшего числа животных видов. Что касается мира растений, то здесь наблюдаются несколько иные отношения.

Все существующие типы растений, за исключением покрытосемянных, являются одинаково древними; число исчезнувших типов очень незначительно по сравнению с животным миром. Границы эр растительной и животной жизни не совпадают. Смена флор всегда наступает позднее главных моментов преобразования фауны. По отношению к растительному миру установлены следующие эры: 1) Эра низших водорослей (протерофитий или таллофитий) простирается от начала появления жизни до готландия. 2) Эра папоротников (птеридофитов), или палеофития, наступает около середины девона и достигает конца карбона. 3) Эра голосемянных (мезофитий) господствует до нижнего мела. 4) Эра покрытосемянных (ангиоспермофитий) продолжается с гольца до настоящего времени.

Расцвет и упадок многочисленных сильно специализированных видов, их вырождение и вымирание находятся в причинной связи не только со сменами моря и суши, и с изменениями климата, но и с борьбой за существование между индивидами, с конкуренцией более сильных групп или более приспособленных к одинаковому образу жизни (Динер) и с рядом других многочисленных факторов внешней среды обитания и внутренней среды, отражающей воздействие внешних влияний на направление и интенсивность биохимических реакций в организме. Происходит перманентная вариация, оборона и приспособление вида, сообщающая ему непостоянство и текучесть в пределах геологического времени, а потому продолжительность существования филогенетических ветвей является ограниченной. Согласно Жордану, линейевский вид не имеет реального существования; это условный тип, состоящий из собрания наследственных форм. Следует допустить полиморфизм вида и специализацию для каждого местообитания. Наследственные формы имеют свои центры

...как в эр...
...наблюдается на...
...или жорданов...
...главная причина изм...
...условиях, что установ...
...постоянные признаки усл...
...признаками, при чем п...
...некоторыми мало устойчи...
...закрепляться в прочные на...
...тельного существования на...
...Увеличение форм, нерез...
...в туники эволюции; ибо круг...
...более мелкий, чем мелкий; они...
...и менее легко приспособля...
...организации (Уоллес). Вид...
...уменьшения способ...
Ди

Каждая эра начинается д...
...исходный пункт для...
...пример, вулканических и го...
...распределения моря и суши...
...среду, в смысле например...
...содержания водоемо...
...лишь те организмы, кото...
...приспособляемостью. А. Г...
...важных причин вымирания...
...газы (SO_2 и CO_2), которые...
...жениях³⁾. Среди этих газ...
...повидному, углекислый...
...Увеличение концентрац...
...ствует развитию расте...
...влечет за собою массо...
...резкой перемене клима...
...температуры. Разрастан...
...атмосферу. Значительна...
...низших животных и...
...в ископаемое состояние...
...ная растительная пища с...
жизни.

¹⁾ А. А. Борисяк. Ку...
Ch. Schuchert. Outlines...
Traité de géologie. I Les phén...
²⁾ В области открытого...
жизни не зависит от фактор...
земной не зависит от фактор...
на поверхности суши, усло...
вызывает перемещение и на...
зональном направлении, т. е...
тикальном направлении, т. е...
³⁾ М. J. Thon. Ogan...
1933, Москва.

развития, как высшие таксономические единицы; ■ центрах развития наблюдается наибольшее количество форм. Жордановские виды, или жорданоны, не скрещиваются между собою произвольно. Главная причина изменчивости видов коренится во внешних условиях, что установлено еще Ламарком; так называемые константные признаки условны и являются собственно повторяемыми признаками, при чем повторяемость сопровождается всегда некоторыми мало устойчивыми модификациями, которые могут закрепляться ■ прочные модификации лишь ■ процессе длительного существования наследственной формы, или жорданона.

Укрупнение форм, нередко наблюдаемое ■ конце филогенетических ветвей, как и всякая специализация, заводит виды ■ тупики эволюции; ибо крупные животные размножаются гораздо медленнее, чем мелкие; они более зависят от окружающей среды и менее легко приспосабливаются к ней путем изменения своей организации (Уоллес). Виды вымирают вследствие прогрессирующего уменьшения способности к вариированию ¹⁾.

Диастрофизмы.

Каждая эра начинается диастрофическим моментом, составляющим исходный пункт для новых геологических корреляций, например, вулканических и горообразовательных процессов, нового распределения моря и суши ²⁾. Диастрофизмы изменяют внешнюю среду, ■ смысле например, изменения температуры, влажности, солевого состава водоемов и т. д. Диастрофизмы переживают лишь те организмы, которые обладают большей жизненной приспособляемостью. А. П. Павлов считает одной из наиболее важных причин вымирания менее приспособляемых форм ядовитые газы (SO_2 и CO_2), которые выделяются при вулканических извержениях ³⁾. Среди этих газов господствующее положение занимает, повидимому, углекислый газ и, быть может, еще окись углерода. Увеличение концентрации CO_2 в атмосфере сильно благоприятствует развитию растительности, но, вызывая кислородный голод, влечет за собою массовую гибель животных, особенно при резкой перемене климата, сильном повышении или понижении температуры. Разрастание растительности обогащает кислородом атмосферу. Значительная часть CO_2 захватывается раковинами низших животных и затем переводится ■ виде биолитов в ископаемое состояние. Улучшение состава атмосферы и обильная растительная пища создают условия нового расцвета животной жизни.

¹⁾ А. А. Борисяк. Курс исторической геологии; Ch. Longwell, Ch. Schuchert. Outlines of Historical Geology, New-York, 1931. E. Haug. Traité de géologie. I Les phénomènes géologiques.

²⁾ В области открытого моря вследствие однообразия физических свойств жизнь не зависит от фациальных, т. е. соответствующих отдельным пластам земной коры (фациям), условий ■ той мере, как она зависит в мелких морях, на поверхности суши и на дне морей (бентос). Колебание береговой линии вызывает перемещение или миграцию разнообразных фаций как в горизонтальном направлении, т. е. ■ пределах геологического момента, так и в вертикальном направлении, т. е. ■ пределах геологических эпох. Пластичные области накопления осадков получили название геосинклиналей (E. Haug).

³⁾ M. J. Thoulet. Notes d'océanographie. Bull. Inst. Océanographique № 635 1933, Monaco.

Углерод, перешедший в ископаемое состояние, восполняется углеродом вулканического происхождения. О грандиозных усилиях животного мира для очистки атмосферы от избытка углекислого газа говорят огромные биолитические отложения. Изъятие углекислоты из атмосферы идет настолько далеко, что наступает кризис флоры, вследствие углекислого голодания, а вслед за вымиранием флоры в отдельных областях происходит отбор и вымирание менее приспособляемых и наиболее специализированных типов. Гибель животных и разложение их тел вновь обогащает атмосферу углекислотой и создает условия для возрождения растительного мира. Равновесие взаимных потребностей в углекислом газе и кислороде, достигаемое со временем, вновь нарушается новым газовым диastroфизмом. Достигнутая гармония между растительным и животным мирами превращается в острый антагонизм. В этой борьбе растений за углекислоту и животных против углекислоты заслуживает внимания еще следующий момент: при развитии растительности и усиленной продукции кислорода происходит усиление процессов выветривания горных пород и выщелачивание водами карбонатов кальция и магния, которые, попадая в морскую воду и изменяя ее состав, способствуют возникновению новых вариаций; в то же время часть биолитического углерода возвращается в жизненный цикл.

Начиная с психозойской (современной) эры, баланс углерода испытывает значительные изменения в смысле мобилизации запасов ископаемого углерода, влекущей некоторое обогащение атмосферы углекислым газом, но это обогащение столь ничтожно, что не нарушает согласованности животного и растительного мира и никоим образом не соответствует изменениям состава атмосферы в период вулканических диastroфизмов¹⁾.

19. Причины перманентности жизни.

Жизнь отдельной особи и отдельного вида представляет собою необратимый процесс; особь и вид — завершение этого процесса вымирают. Но жизнь в биосфере остается перманентной, и происходит даже накопление солнечной энергии жизнью. Кроме этого диалектического противоречия есть еще и другое. Жизнь особи, протекающая в определенный период биологического времени, представляет собою сумму весьма многочисленных, сложных и разнообразных биохимических процессов, которые являются по существу процессами обратимыми, ибо иначе не могло бы иметь места перманентное возрождение живого вещества в результате его перманентного распада, чем и характеризуется субстанционально жизненный процесс.

Приведение множества обратимых биохимических процессов к необратимому результату можно интерпретировать (истолковать) как перманентное вмешательство некоторых побочных моментов в обратимые биохимические процессы, заставляющие их

¹⁾ Д. Соболев. Земля и жизнь, III, О причинах вымирания организмов. Киев, 1928; O. A. B. e. l. Lebensbilder aus der Tierwelt der Vorzeit. Jena 1927; A. B. o. r. i. s. k. Курс палеонтологии. L. J. o. u. b. i. n. Bull. Inst. Océanographique, № 624. 1. (1933). (Пример температурного диastroфизма).

уклоняться от идеального (нормального) направления; помимо того в основе жизненных функций необходимо допустить энергетическое начало. Интенсивность жизни особи складывается из интенсивности отдельных биохимических процессов, совершающихся в организме и каждый отрезок биологического времени. Интенсивность жизни может быть выражена кривой, которая имеет более или менее крутой подъем до достижения максимума жизненной энергии и затем медленный, но неуклонный спуск до полного иссякания жизни. Кривые жизненного хода можно зарегистрировать посредством промера целого ряда физиологических функций; например, у человека посредством испытания чувствительности сетчатой оболочки глаза, как это показал П. П. Лазарев.

Чувствительность центров периферического зрения в начале жизни ничтожно мала, она достигает максимума к 20 годам и затем медленно падает к старости, достигая предела к 150 годам. Определяя чувствительность центров, можно установить возраст¹⁾.

Жизненный процесс и самом своем сложном механизме таит не только причины, побуждающие движение жизненного процесса, но и причины расстройства и разрушения. В начальный период жизни, когда побудительные факторы преобладают над нарушительными, наблюдается усиление интенсивности биохимических процессов и наибольшая полнота их обратимости; по достижении полного развития факторы нарушительные как бы вступают в борьбу с побудительными факторами, что находит свое отражение в интенсивности жизни, а именно, темпы биохимических процессов испытывают снижение, и помимо того нарастает некоторая величина депрессии степени обратимости биохимических процессов, ведущая к постепенному угасанию жизни.

Жизненный процесс можно сравнить с процессом истощения какого-то источника энергии (заряда), который производит в сфере своего действия сумму вибраций, сначала нарастающих в своей скорости, и затем постепенно затухающих. Каждая из бесчисленных вибраций способна индуцировать, как бы воспроизводить, последующую вибрацию, которая однако обладает каким-то весьма малым декрементом снижения скорости.

Аналогичные явления, только в пределах другого времени (геологического), наблюдаются по отношению к ходу жизни ряда генераций индивидов определенного вида. Здесь влияние побудительных и нарушительных факторов проявляется и степени интенсивности размножения (геохимическая энергия вида) и в степени выживания произведенного поколения. Угасание вида есть результат снижения скорости размножения и сокращения продолжительности жизни отдельных индивидов на разных стадиях их развития.

Но жизнь индивида и вида тесным образом связана с окружающей (космической) средой. В качестве продуктов жизненного процесса индивид и вид выделяют во внешнюю среду в огромных количествах частицы неполноценного живого вещества, которые в космической среде либо распадаются, либо приобретают жизненную полноценность, превращаясь в начальные стадии

¹⁾ П. Лазарев. Доклады Академии Наук СССР. 1933, № 5, 58. О влиянии возраста на функции нервной системы и на действия людей.

индивидов. Сумма биодинамической энергии, которая возникает в последнем случае, имея в виду весь жизненный цикл индивида, представляется значительно большей, чем та жизненная энергия, которую с самого начала обладал данный индивид. В этом обогащении энергии за счет пребывания в космической среде частиц живого вещества, выделяемых организмом (половые клетки, гены), и кроется причина перманентности жизни последовательных поколений вида. Гены в космической среде получают какой-то заряд энергии, позволяющий им осуществить полный жизненный цикл, воспроизводящий все мельчайшие особенности прохождения жизненного процесса, свойственные данному виду.

Но зарядка отдельных генов в космической среде количественно не всегда одинакова, равно как количество заряда и качество состава в доминирующем числе случаев не отражаются в существенной мере на процессе развития генов в организмы и на сохранении последними видовых особенностей. Но в известном проценте случаев имеет место искажение „нормального“ хода развития, и тогда такие гены либо погибают, утрачивая способность превращения в организмы, либо испытывают так называемые мутации, т. е. развивающиеся из них организмы приобретают некоторые отклонения в своем строении и в характере биохимических процессов, которые воспроизводятся их генами.

Таковыми путями идет превращение видов, утверждение одних вариаций и вымирание других, при чем в конечном счете выживают вариации с большей геохимической энергией, и в ходе эволюции происходит перманентное обогащение живого вещества энергией за счет энергии космической среды.

Какие же элементы космической среды являются носителями заряда, воспринимаемого генами и сообщаемого им способность к развертыванию жизненного цикла? Какие это элементы окружающей среды, которые способны вызывать мутации и обеспечивать сохранение жизни в угасающих видах? Какие элементы повышают геохимическую энергию живого вещества — в целом и обуславливают не только перманентное существование жизни в биосфере, но и перманентное вооружение живого вещества солнечной (атомной) энергией жизни?

Радиоактивная гипотеза жизни.

Новейшие исследования в области радиоактивных веществ, их отношение к явлениям изотопии, вероятность существования радиоактивных биотопов у многих химических элементов, входящих в состав живого вещества, наконец, факт наличия радия в организмах, факт селективного обогащения организмов радием из окружающей среды (поглощение радия), повсеместность радия в окружающей среде, нахождение его в водах прудов, рек, озер, морей и океанов, в воздухе, в почве, в горных породах, в ископаемых углях, нефтяных водах и т. д. дает основание считать радиоактивные вещества, а именно, уран, радий, торий, калий, биотопы и др. как раз теми элементами космической среды, которые сообщают живому веществу энергию жизненного процесса.

Общее обоснование радиоактивной гипотезы жизни зиждется на следующих доводах:

1. Проблема калия. Калий является элементом облигатным для живого вещества. Он находится в его составе в значительных концентрациях. Калий широко распространен в космической среде; он встречается в водах, в горных породах, в почвах. Известно его свойство селективной адсорбции почвами, которые весьма богаты микроорганизмами. Избирательное поглощение солей калия живым веществом планктона, биоценозов и эмбрионными образованиями, а также корнями растений, нахождение калия в хлоропластах и зеленом живом веществе хлорофиллобионтов, вероятное участие в процессах фотосинтеза глюкоидов — все это указывает на исключительно большое значение калия в процессах жизни.

Очень важны еще два момента: во-первых, то, что калий является веществом, испытывающим весьма медленный радиоактивный распад, превращаясь при этом в кальций; при этом распаде калий является перманентным излучателем β - и γ -лучей; во-вторых, то, что радиоактивность калия обусловлена изотопом, который селективно поглощается живым веществом, т. е. живое вещество, в отличие от всех других известных агентов, способно разделять изотопные смеси или превращать один изотоп в другой, обладающий способностью радиоактивного распада. Живое вещество обладает свойством образования радиоактивных биотопов; инертные химические элементы под влиянием живого дисимметрического вещества испытывают радиоактивную мобилизацию.

Слабая радиоактивность калия (биотопа калия, или биокалия) как раз соответствует нормам биологической дозировки, за пределами которой лучистая энергия действует токсически и летально (смертельно).

Лучистая эмиссия биокалия, вероятно, более сложна, чем мы полагаем; она не ограничивается β - и γ -лучами и, вероятно, способна индуцировать побочные излучения; радиоактивный распад калия, вероятно, осуществляется через посредство образования множества промежуточных химических элементов, подобно тому, как это наблюдается в радиоактивных рядах урана, тория, актиния. Продукты калиевого ряда еще неизвестны, но теоретическая возможность их существования вероятна.

2. Радий, один из продуктов радиоактивного распада урана, завершающегося образованием свинца, обнаружен в составе многих организмов, а также в органах человека (Zwaardemaker). Радий широко распространен в природе, находится повсеместно в воздухе, почве, водах, в горных породах. Из воды почвы адсорбируется планктоном и растениями и попадает через посредство пищевых цепей в организмы высших животных.

Испытывая перманентный радиоактивный распад, радий дает целый ряд продуктов распада — химических элементов с различной продолжительностью жизни, и испускает лучи α , β и γ . Живой организм, содержащий радий, находится в особом энергетическом состоянии, в радиоактивном поле напряжения. Это последнее не только влияет, но и предопределяет течение биохимических процессов, стимулируя или угнетая их, в зависимости от дозировки радия.

Адсорбция радия, повидимому, связана с определенным состоянием дисперсности живого вещества; с другой стороны, избыточная адсорбция радия нарушает естественную дисперсность и приостанавливает селективную адсорбцию большего количества радия. Таким образом, различные виды живого вещества заряжаются различными, биологически необходимыми запасами радия. При несоответствии дисперсного состояния живое вещество не захватывает необходимого ему количества радия и не может быть мобилизовано для осуществления жизни; при избыточном поглощении радия живым веществом он действует разрушительно. Этим путем совершается известный отбор живого вещества (яиц, генов). Если, например, устрица производит в одну кладку около двух миллионов яиц, то только некоторая, не особенно большая, часть служит для продолжения жизни вида, именно та, которая сможет получить надлежащий радиоактивный заряд; остальные погибают. Подобно радю, повидимому, захватывается живым веществом также уран, дающий начало радиоактивному радиевому ряду в природе.

3. Под влиянием лучей Рентгена, а также при действии эманации радия (радона) можно вызвать мутирование генов. Гены, или факторы наследования, согласно теории линейного положения менделирующих генов в хромосомах, являются весьма стабильными. Изменения генов, или так называемые мутации, встречаются крайне редко. Так, например, у *Drosophila melanogaster* (плодовая муха) на 20 млн. взрослых особей приходится только 400 мутантов, при чем их жизнеспособность меньше, чем у штаммовых форм.

Таким образом, — почти отпадает возможность объяснения происхождения новых видов посредством мутаций. Towers экспериментировал над колорадским жуком, подвергая его влиянию температуры, а Standfuss и Fischer пытались вызвать экспериментально мутации генов у бабочек; опыты не дали однозначных результатов. Однако Müller'у удалось вызвать различные мутации у *Drosophila* под влиянием рентгеновского облучения. Некоторые мутации влекли за собою ослабление жизнеспособности и были названы летальными (смертельными). Факторами, другие же мутации фиксировались в X-хромосомах. При действии облучения наблюдается хромосомовая абберация или складывание двух X-хромосом друг с другом с образованием продукта XX, при чем все XX-особи принадлежат к женскому полу; при спаривании их с мужской особью, содержащей X-хромосомой, все поколения от самки XX и самца XY получают свои хромосомы X от отца. Если последний подвергался облучению, то в X хромосомах его гамет наступает мутация. У 16,5% поколения облученных мух найдены мутанты в половых хромосомах; если экспозиция увеличена до 12—48 минут, число мутаций растет, не меняясь качественно. *Drosophila* кроме половых хромосом содержит еще 2 пары длинных, II и III, и одну пару круглых хромосом IV. Отношение хромосом X:II:III:IV равно — 100:160:160:10. При 16,5% мутантов в 100 единицах длинных X-хромосом, являющихся носителями заключенных в хроматине наследственных факторов

Данные Уилкинса, Гранберта и Уинг вызвали подозрение, что Goodspeed — у табуляции увеличиваются при еще больше при облучении мутаций являются γ-лучи и β-лучи, испускаемые катионами при облучении мутаций (Müller).
Таковы факты, указывающие на возникновение мутаций при воздействии радиации.
4. Биохимический процесс соединения под влиянием излучения, или угнетается, или усиливается, и длины волны излучения являются не только факторами, но и факторами, за счет которой он разлагается на различные химические излучения, как численные биохимические соединения, своими излучениями индукция приводит к гетический баланс энергии, двигателем является лучистая энергия солнечного света, энергия волн, энергии активных атомов (электронная энергия биологической интенсивности волн излучения).

20. Практические биохимические соединения, возникающие явления также к задачам биохимии, со-
А. Olson и G. L. Nature 121, 673; H. S. Joly и H. Müller, Nature 121, 84; Goodspeed, Nature 121, 84.

число рентгеновских мутаций составляет 74%. Если исключить облученных мух, не дающих потомства, и яйца, погибающие при рентгеновском облучении, то, относя к числу оставшихся не-вредимыми лиц число вызванных мутаций, последние достигают — 76,8%¹⁾.

Данные Müller'a подтверждены Weinstein'ом, Тимофеевым, Рассовским, Грюнбергом и Серебровским.

Whiting вызвал подобным же образом мутации у *Habrobracon* (осы), Goodspeed — у табака, Stadler — у манса и гречихи. Число мутаций увеличивается при наличии солей урана. Число мутаций еще больше при облучении мух радием (Hansen). Возбудителями мутаций являются γ -лучи и лучи космические (фотоны), а также β -лучи, испускаемые калием. Ультрафиолетовые лучи не оказывают влияния на мутации (Altenberg). Повышение температуры на 10° при облучении рентгеном увеличивает вдвое число мутаций (Müller).

Таковы факты, указывающие на значение радиоактивных излучений при возникновении видовых вариаций в процессе эволюции²⁾.

4. Биохимический процесс, т.е. превращение биоорганических соединений под влиянием энзимов, индуцируется радиоактивными излучениями, затем он или стимулируется (побуждается) или угнетается, в зависимости от дозировки лучедействия и длины волны лучистой энергии. Однако биохимический процесс является не только поглотителем лучистой энергии, за счет которой он развивается, но и производителем биологических излучений, как результата биохимической реакции. Бесчисленные биохимические процессы, протекающие в организмах, своими излучениями индуцируют один другой, и эта мутаиндукция приводит к корреляции функций, входя в общий энергетический баланс живого вещества. Источником животной энергии, двигателем биодинамических превращений в организме является лучистая энергия в различных ее формах, энергия солнечного света, энергия тепловых лучей, энергия электромагнитных волн, энергия космических радиаций и, энергия радиоактивных атомов (энергия атомного распада), наконец, сама по себе энергия биохимических процессов, достигающая иногда такой интенсивности, что она потоками света или электромагнитных волн излучается в пространство.

20. Практические задачи в области биогеохимии.

Биогеохимия, создавая широкие эмпирические обобщения, касающиеся явлений жизни на земной поверхности, приводит также к задачам большого практического значения.

¹⁾ A. Olson и G. Lewis. Натуральная радиоактивность и происхождение вида, *Nature* 121, 673; H. Müller. Искусственная трансмутация генов, *Science* 66, 84; S. Joly и H. Dixon. Космические радиации и эволюция, *Nature*, 123, 981; H. Müller. Радиация и жизнь, *Am. Naturalist*, 64, 220 (1930).

²⁾ Goodspeed и Jollos. *Die Naturwissenschaften*, 19, (1931); Природа, 1932, № 4, 344. Экспериментальное получение мутаций и их значение для проблемы эволюции; C. Kosswig. *Naturwissenschaften*, 18, 561 (1930), H. Müller и L. M. Smith. *Proc. Nat. Ac. Science* 16, 277 (1930); Ю. Филиппенко. Генетика.

1. Биохимия океана стоит в теснейшей связи с механизированной промышленной добычей рыбы¹⁾; она соприкасается с океанографией и ихтиологией. Интенсивное развитие траульного лова в водах Ледовитого океана (предположительное увеличение через 5 лет числа траулеров с 37 до 450 и величины добычи рыбы до 32 млн. центнеров в год) должно сопровождаться изучением ближайших условий существования рыб, источников их питания, поступления нужных химических элементов в ареалы обитания и распределения ареалов; химическими анализами воды, планктона, бентоса, тела рыб; изучением влияния пищевых цепей, участия птиц в изъятии химических элементов живого вещества моря и влияния рек как пополнителей химических элементов; установлением способов учета массы живого вещества в морских водах, установлением геохимических показателей для отдельных пород живого вещества, особенно фактора размножения, которое дает возможность научно-рационализированной эксплуатации рыбных богатств, указывает пределы их использования без опасности истребления. Поэтому работы биогеохимических лабораторий тесно связаны с океанографическими и ихтиологическими институтами; их теоретические и практические планы в значительной мере восполняют друг друга.

Кроме проблемы рыбы, как пищевого продукта и тука для удобрения, не менее важным заданием является утилизация водорослей для пищевых и промышленных целей, в особенности добыча из них иода, агара, маннитола и т. п. Исследование состава грунта, ила, конкреций и т. д., а также содержания радиоактивных элементов освещает явления, имеющие близкое отношение к живому веществу моря.

В области океанографии и гидрологии биогеохимия ставит проблемы изучения химического состава вод и населения океанов, морей, лиманов, озер и устьев рек; при этом большое значение имеют концентрация и формы нахождения химических элементов, их распределение вертикальное и по отдельным районам того или иного водоема, а также периодические и непериодические изменения состава и концентрации. Большой интерес представляют донные отложения, их состав и свойства, определяющие элементарный состав организмов моря. Взаимодействия между морем, сушей и атмосферой, миграция химических элементов и химический баланс подлежат тщательному изучению, и с ним связаны продуктивность моря и равновесие между живым веществом и солевой массой воды²⁾.

Поверхность океана охвачена сплошной оболочкой планктона; она составляет 400 миллионов кв. км и состоит из бесчисленного множества микроскопических и субмикроскопических орга-

¹⁾ В 1930 году в Норвегии было выловлено 642 000 тонн сельди. Количество сельдей в открытом море в пределах западного Мурмана исчисляется в 2 500 000 тонн за период от марта по май месяцы. Мировое потребление морской рыбы составляет 30 миллиардов фунтов в год. Н. Taylor. Resources of the Ocean. Journ. Franklin Inst. 214, 167 (1932).

²⁾ В. В. Станчинский. О значении массы видового вещества и динамическом равновесии биоценозов. Журнал Экологии и Биоценологии, I. 88 (1931).

низмов, среди которых особое распространение имеют зеленые автотрофы, претворяющие лучистую энергию солнца в химическую энергию. Толщина планктонной оболочки не превышает 100 м. Каждый куб. см планктона содержит многие тысячи организмов. Дно океана покрыто другой жизненной оболочкой, а именно бентосом; который значительно мощнее планктона, распростираясь на биллион кв. км, обладая мощностью в несколько десятков метров и живой массой более сгущенной, чем в планктоне (В. Вернадский)¹).

Особое положение по своему биогеохимическому значению занимает проблема планктона в связи с метаболизмом моря. Для этого необходимо выяснить сезонные и годовые колебания общей биомассы зоо- и фитопланктона в экологически различных районах моря и производить учет общей биомассы, а также установить и количественные взаимоотношения компонентов зоо- и фитопланктона на различных морских глубинах в связи с колебаниями экологических факторов, а также определить колебания биомассы планктона в связи с колебаниями химического состава и физических условий среды. Помимо определения химического состава биомассы морей необходимо учесть энергию биомассы или ее калорийность, плодovitость биомассы, темпы ее роста и среднюю продолжительность жизни определенных форм планктона, нектона, бентоса, нейстона и планктона. Аналогичные задания предусматриваются в области биоценозов. Весьма актуальным является установление количественных весовых взаимоотношений отдельных компонентов биоценологических группировок, выделение руководящих форм, характеристика изменений, возникающих под влиянием экологических факторов. Сезонная и годовая продукция основных биоценозов моря находятся в непосредственной зависимости от продуктивности биомассы и от многолетних вариаций этой продуктивности под влиянием солевой массы воды и органических веществ грунта²).

2. С биогеохимией тесно связана проблема урожайности почв, состав и количество нужных удобрений, значение чистых линий для земледелия в тех или иных районах, устойчивость их геохимических констант, взаимоотношения между химическим составом и биологическими и пищевыми свойствами.

Биогеохимическое изучение культурных растений в различных условиях климата и почвы имеет значение для рационализации земледелия и для поднятия урожайности. Агрономическая биохимия и биогеохимия получают много общих точек соприкосновения.

3. Не менее важна биогеохимическая география элементов биосферы, т. е. большая или меньшая распространенность их в тех или иных географических районах и областях; имея в виду, что живое вещество черпает составляющие его

¹) Mineralogische und petrographische Mitteilungen, B. 44, H. 2—3. В 1 литре морской воды было найдено 464 000 низших организмов и миллион бактерий (Allen).

²) Протокол первой сессии организационного комитета конференции по планированию исследования Черного и Азовского морей, 9—11 августа 1932 г. в Севастополе.

элементы из его окружающей космической среды, и что недостаточность того или иного облигатного для жизни элемента влечет за собою глубокое извращение жизненного процесса, совершенно необходимо обследование местностей, внушающих подозрение в своей биохимической неполноценности. Эндемичные эндокринологические заболеваний (зоба, болезни Бека¹⁾ и т. п.), повидимому, вызвана причинами биогеохимического характера, а именно, недостатком некоторых элементов, как-то иода, брома, фосфора, мышьяка, кальция, серы и т. д., в почве, питьевой воде, растениях, животных, пищевых продуктах. Выявление причин эндокринной эндемии и географических авитаминозов имеет очень большое экономическое и санитарное значение. Здесь биогеохимия входит в соприкосновение с эндокринологией и клинической биохимией.

4. Учитывая всю важность минерального обмена веществ, необходимо в золе пищевых продуктов и кормов для животных производить количественный учет до 30 элементов, которые согласно G. Bertrand'у являются облигатными для существования живого вещества; в пищевых продуктах фабричного изготовления важно установить предельную минимальную концентрацию искусственно вводимых примесей, в особенности металлов, как то свинца, олова, ртути, меди, никкеля, и т. д., могущих вредно отразиться на потребителе, ибо организм способен кумулировать в своих органах не только полезные для него химические элементы, находящиеся в природе в состоянии большого рассеяния, но и вредные, могущие вызвать глубокие нарушения жизненного процесса. Пищевая промышленность и биогеохимия поэтому должны находиться в тесном контакте между собою, ибо рационализация питания предполагает рационализацию не только органических компонентов пищи, но и минеральных.

5. Еще на одном фронте биогеохимия проявляет свое большое практическое назначение, — это в области геологоразведки полезных ископаемых. Не говоря уже о тех близких биогеохимии объектах исследования, какими являются залежи и отложения биолитов, битумов, сланцев, асфальтов, углей, нефти, биогенное происхождение которых совершенно установлено, не говоря уже о проблеме сапропеля и сапропеллитов, порождения озерных планктонов, минуя торфяниковые отложения, биогеохимическое обследование растительного покрова может дать указания на геологическое строение почвы. Растения, характеризующиеся специфическим химическим составом, извлекая нужные им элементы из почвы, произрастают на почвах богатых этими элементами. Поэтому география растений тесно связана с геохимической географией. Растения могут выступать в роли геологоразведчиков. Строение почвы можно оценивать без геологического исследования, по ее растительному покрову. (Gentiana), эспарцет (*Onobrychus sativa*), люцерна (*Medicago sativa*) сигнализируют известковые отложения. На песчаниках

¹⁾ Д. Рохлин и А. Рубашева. Уровская или Кашин-Бековская болезнь в свете рентгенопалеонтологических данных. Известия Академии Наук, 1933, № 10, 1523.

Литература
В. И. Вернадский. Биосфера
В. И. Вернадский. Очерки
В. И. Вернадский. Живое в
В. И. Вернадский. Химическая
В. И. Вернадский. Бактериология
Природа, № 6, 1927.
В. И. Вернадский. Эволюция
В. И. Вернадский. О развитии
биосферы. Известия Академии
В. И. Вернадский. Холмский
В. И. Вернадский. Изучение
Академии Наук СССР, 1931, 403.
В. И. Вернадский. О биосфере
Доклады Академии Наук, 1931, 1.
А. П. Виноградов. Геохимия
E. Hennig. Wesen und
Versteinerungslehre als Wissenschaft
L. Cayeux. Introduction
Paris, 1915.
Труды биогеохимической
W. Heubner. Der Mineralogische
Handbuch der normalen und
Meinck Vorkommen der
M. Javillier. Le Magnésium
E. Smith. Aluminium in der
G. Bertrand. Sur la géologie
terre arable. Bull. Soc. chim. (4)
R. A. Dutcher и D. F. Johnson
New-York, 1932.
Я. В. Самойлов. Биогеохимия
Я. В. Самойлов. Эволюция
Я. В. Самойлов. Происхождение
Д. Н. Соболев. О происхождении
P. Pascal. Traité de Chimie
W. F. Hillebrand и
New-York, 1929.
Ж. Дюкло. Химия атмосферы
A. Lamière. Работы по
Н. С. Соловьев.
О. С. Соловьев.

растут береза, дрок (*Genista*), брусника (*Vaccinium vitis idaea*) черника, сосна.

Растения могут также указывать на рудные месторождения. *Trientalis* служит верным признаком наличия олова, *Amorpha canescens* служит указателем свинца, присутствие меди обнаруживает *Polycarpea spirostylum*, ■ наличие золота — жимолость (*Lonicera xylosteum*) (Квинсленд). Большее уточнение этих, пока единичных, наблюдений, углубление ботанико-геологической разведки на базисе биогеохимических исследований состава и распространения тех или иных растительных организмов увеличит вооруженность исследования на полезные рудные и нерудные ископаемые.

Л и т е р а т у р а.

1. Биогеохимия.

- В. И. Вернадский. Биосфера, 1926.
В. И. Вернадский. Очерки геохимии, 1927.
В. И. Вернадский. Живое вещество и химия моря, 1923.
В. И. Вернадский. Химический состав живого вещества, 1922.
В. И. Вернадский. Бактериофаги и скорость передачи жизни в биосфере. Природа, № 6, 1927.
В. И. Вернадский. Эволюция видов и живое вещество, Природа, № 3, 1928.
В. И. Вернадский. О размножении организмов и его значении в механизме биосферы. Известия Академии Наук СССР, 1926.
В. И. Вернадский. Ход жизни ■ биосфере. Природа, 1926.
В. И. Вернадский. Изучение явлений жизни и новая физика, Известия Академии Наук СССР, 1931, 403.
В. И. Вернадский. О биогеохимическом изучении явлений жизни. Доклады Академии Наук, 1931, 137.
А. П. Виноградов. Геохимия живого вещества, 1932.
E. Hennig. Wesen und Wege der Paläontologie Eine Einführung in die Versteinerungslehre als Wissenschaft, 1932.
L. Cayeux. Introduction à l'étude pétrographique des roches sédimentaires. Paris, 1915.
Труды биогеохимической Лаборатории I, II и III.
W. Heubner. Der Mineralbestand des Körpers, Berlin, 1931.
Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie, 16, 2.
Meinck. Vorkommen des Jods in der Natur, Berlin, 1929.
M. Javillier. Le Magnesium et la vie. Bull. Soc. chim. biol. XII, 709 (1930).
E. Smith. Aluminium compounds in food. New-Jork, 1928.
G. Bertrand. Sur la présence simultanée du nickel et du cobalt dans la terre arable. Bull. Soc. chim (4) 31, 1331 (1922).
R. A. Dutcher и D. E. Haley. Introduction to Agricultural Biochemistry New-Jork, 1932.
Я. В. Самойлов. Биолиты. 1929.
Я. В. Самойлов. Эволюция минерального состава скелетов организмов.
Я. В. Самойлов и Е. В. Рожкова. Отложение кремнезема органического происхождения, 1925.
Д. Н. Соболев. О причинах вымирания организмов, Киев, 1928.
P. Pascal. Traité de Chimie minérale.
W. F. Hillebrand и G. F. Lundell. Applied inorganic analysis. New-York, 1929.

2. Общая биохимия.

- Ж. Дюкло. Химия живого вещества.
A. Lumière. Rôle de colloids chez les êtres vivants. Essais de biocolloïdologie, 1921.
H. Colin. De la matière ■ la vie, 1926.
O. Fürth. Vergleichende chemische Physiologie der niederen Tiere, 1903.

- E. v. Lippmann. *Urzeugung und Lebenskraft*. 1933.
 L. Henderson. *The Order of Nature*. 1917.
 H. P. Armsby и C. R. Moulton. *The Animal as a Converter of Matter and Energy*.
 Molisch. *Die Leuchtenden Pflanzen*.
 H. Zwaardemaker. *Ergebnisse der Physiologie* **25**, 534, (1926).
 M. Prenant. *Adaption, écologie et biocoenotique*. Paris, 1934.
 W. R. Fearon. *An Introduction to Biochemistry*, 1933.
 A. I. Lotka. *Elements of physical biology*, 1925.
 I. MacLeod. *The Quantitative Method in Biology*, 1926.
 A. Shohl. *Mineral Metabolism*.
 Ch. Guillaumin. Кальций и кальцемиа у человека. *Bull. Soc. Chim. Biol.* **14**, 85 (1932).
 J. Needham. *Chemical Embriology*, Cambridge, I. II. III, 1931.

3. Океанология.

- H. W. Harvey. *Biological Chemistry and Physics of Sea Water*, 1928.
 H. W. Harvey. Nitrate in the Sea. *Journ. Mar. Biol. Ass.* **14**, 71.
 S. A. Waksman. On the Distribution of organic Matter in the Sea Bottom and the chemical Nature and origine of marine Humus. *Soil Sci.* 1933.
 S. A. Waksman, C. L. Carey и H. W. Renszey. Marine Bacteria and their Rôle in the Cycle of Life in the Sea. *Biol. Bull.*, **65**, 57 1933.
 K. Brandt. Stickstoffverbindungen im Meere. *Wiss. Meeresuntersuch. Kie* **20**, 201. (1923—1929).
 W. Bavendamm. Die mikrobiologische Kalkfällung in den tropischen See. *Arch. Mikrobiol.*, **3**, 205 (1932).
 G. H. Fowler. *Science of the sea. An elementary Handbook of practical oceanography*, Oxford 1928.
 D. K. Tressler. Marine products of commerce. Their Acquisition, Handling, Biological Aspects and the Science and Technology of their Preparation and Preservation. New-York, 1923.
 B. Bigelow. Report on the scope, problems and economic importance of oceanography on the present situation in America and on the handicaps to development with suggested remedies. 1930. Report of the Comité on oceanographie of the National Academy of Sciences.
 W. A. Herdman. Founders of oceanography and their work. An Introduction to the science of the sea. London. 1923.
 А. Виноградов. Химический состав организмов моря (в печати).
 А. П. Павлов. Морское дно.
 Келлер. Жизнь моря.
 H. F. Taylor. Resources of the oceans. *Journ. Franklin Inst.* **24**, 1932.
 J. Murrey. Depths of the Ocean, 1912.
 P. S. Galtsoff. The life in the ocean from a biochemical point of view. *Journ. Wash. Acad. Sc.* **22**, 246 (1932).

4. Радиоактивность.

- G. Hevesy и Paneth. *Lehrbuch der Radioaktivität*, Leipzig, 1931.
 E. Rutherford, J. Chadwick и C. Ellis. *Radiation from Radioactive Substances*, 1930.
 E. Rutherford. The artificial transmutation of the elements. London 1933.
 F. Aston. *Massspectra and Isotops*. 1933.
 W. F. Barker. Действие света. *Revue générale des sciences pures et appliquées*, **42**, 601, (1931).
 П. С. Тартаковский. Кванты света.
 Л. Мысовский. Космические лучи, 1929.
 W. Nernst. *Das Weltgebäude im Lichte der neuen Forschung*, 1921.
 A. Compton. *X-rays and Electrons*, London.
 C. Lind. The Chemical Effects of Alpha-Particles and Elements.
 J. W. Mellor. A comprehensive Treatise on inorganic theoretical Chemistry Vol. IV Ra and Ac Families.
 J. Stoklassa. *Biologie des Radiums und der radioaktiven Elemente*, 1931.
 N. R. Dhar. The chemical Action of light, 1931.

ВТОРАЯ ГЛАВА.

1. Биоорганический субстрат и состояние воды ■ организмах.

Господствующими элементами в построении живого вещества являются органогены, из которых углерод по большей части составляет около половины плотного остатка; остальная половина состоит, главным образом, из водорода, кислорода, азота и только отчасти из золы, в которую входят в малых количествах весьма многочисленные прочие элементы. Соединения углерода, как мы знаем, весьма многочисленны; из них очень многие получены искусственно, синтетически, и не встречаются в природе. Те органические соединения, которые находятся в природе и которые имеют то или иное касательство к процессу жизни микробов, растений или животных, в виде сложнейших составных частей их тела или в виде более простых веществ, являющихся продуктами жизнедеятельного распада мы обозначаем как биоорганические соединения. Например, биоорганическими будут углеводороды, находимые в печени селажий; но углеводороды нефти, несмотря на ее, биогенное происхождение, нельзя отнести к биоорганическим веществам, ибо они не представляют собою непосредственного продукта жизни, а возникли вторично вне жизненного цикла. Напротив, метан и углекислый газ суть вещества биоорганические, как продукты брожения, образовавшиеся под влиянием жизненных процессов.

Биоорганические вещества могут быть представлены различными типами: 1) это либо биоорганические вещества субстрата, создающие сложнейшие видоспецифические структуры, причем большое значение имеют разнообразные формы изомерии и конфигурации весьма неустойчивых химических соединений, находящихся в вихре непрекращающихся изменений, распадов и синтезов; 2) либо это опорные структуры в морфологически дифференцированном субстрате; 3) либо это бесструктурные пластические массы, которые в отличие от более устойчивых структурных масс более или менее легко подвергаются глубокому биолитическому разложению и служат как энергетические резервы и ресурсы живого организма; 4) либо это простейшие стабилизированные продукты жизненного обмена (метаболизма), которые называются метаболитами; 5) либо это более сложные продукты вторичного синтеза, выводящего из жизненного цикла вещества, вредные для организма, и образующиеся в процессе его жизнедеятельности. Этому рода продуктам метаболизма может быть приурочено название биодериватов и витадериватов.

Особой категорией биоорганических соединений в субстрате являются продукты превращения пищевого материала, служащего

для пополнения испытывшего распад биоорганического структурного и пластического субстрата и являющегося источником для самообновления организма. Как пищевой материал, так и продукты обмена, иногда накапливаются в организме в виде особого рода инертных образований; это с одной стороны, — способные к мобилизации резервы, вроде отложений белка, жира, гликогена; с другой стороны, это — пассивные образования вроде роговых, известковых, хитиновых, кремневых формирований.

Связывание воды с биоорганическим субстратом. Биоорганические вещества и создаваемые ими структуры отличаются большой водоемкостью. Во многих случаях величина водоемкости непосредственно связана с активностью жизненного проявления.

Подавляющая часть биоорганических веществ субстрата находится в коллоидном состоянии, при чем входящая в состав коллоидных систем вода связана с ними различным образом: а) посредством поверхностной имбибиции; б) посредством сорбции; в) посредством сольватации в золях; г) посредством эмульгирования; е) посредством фиксации поверхностью (пленочная вода); ф) посредством химической связи — валентной или надвалентной.

Прочность связывания воды с органическим субстратом в живых организмах далеко не одинакова. Одна часть воды удаляется с обычным давлением пара и способна испаряться, другая часть воды фиксирована коллоидами или поверхностями капиллярно и находится в виде ориентированных мономолекулярных пленок в паракристаллическом состоянии (Rinne) или в виде отдельных сорбированных ионов H^+ и OH^- . Такая (пленочная) вода не выделяется посредством испарения. В кварцевом песке, например, пленочная, сорбционная вода удаляется лишь при температуре свыше 500°).

Al_2O_3 после нагревания в течение 20 часов при 500° удерживает еще 0,36% воды (Boswell и Dilworth). Гель SiO_2 после нагревания в вакууме при 300° сохраняет 4,8% воды (Patrick и Grimm).

В биоколлоидах кривая оводнения не совпадает с кривой обезвоживания. Вода удерживается живым веществом с чрезвычайной силой; для того, чтобы вытеснить последнюю воду из высушенных семян необходимо применение давления свыше 1000 атмосфер. Крахмал разбухает в присутствии воды и при нагревании даже под давлением в 2500 атмосфер. Белки семян отличаются огромной силой водоемкости; например глютен твердых пшениц может впитать до 300% воды²⁾.

¹⁾ R. A. Gortner. Trans. Faraday Soc. **26**, 678 (1930).

²⁾ Bleyer и Braun. Zeit. f. angew. Chem. **83**, 291 (1931). Определение воды в пищевых веществах; А. Лебедев и Т. Перверзева. Методы определения влажности в сое. Труды Биологического Института пищевой промышленности, **1**, 200 (1932); D. R. Briggs. Связывание воды в коллоидах. Измерение давления пара в эластических гелях. Journ. physik. Chem. **35**, 2914 (1931); Smith и Menzies. Journ. Am. Chem. Soc. **35**, 1412 (1910)

Живое вещество способно захватывать сорбционно огромное количество воды, превышающее количество адсорбера иногда в сотни раз. Коллоидно связанная с биоорганическим субстратом живая вода неотделима от микроструктуры и свойств жизни; это особенно выражено, например, у *Cestus Veneris*, салпы и других морских организмов, содержащих свыше 99,0% воды. Некоторые составные части субстрата, не растворимые, и не смачиваемые водой, являются гидрофобными, и в коллоидно адсорбированной воде распределяются в виде тонкой эмульсии, т. е. в виде тончайшим образом раздробленных частиц или мицелл, облеченных молекулярными пленками воды, предохраняющими их от взаимного слипания, агрегирования и поддерживающими таким образом структурную неомогенность живого вещества. В коллоидно связанной воде часть биоорганических веществ диспергирована, часть находится в растворенном состоянии. Степень диспергирования является специфично координированной с интенсивностью жизненных функций, и отчасти ее обуславливает¹⁾.

То обстоятельство, что всякий организм при осуществлении жизненного процесса весьма интенсивно извергает часть составляющей его воды и одновременно с одинаковой степенью интенсивности поглощает воду из внешней среды, — то, что всякий организм живет в стремительном потоке воды, — заставляет предполагать ритмичность превращений коллоидных состояний биоорганического субстрата, который должен обладать пульсацией водоемкости; последняя может быть обусловлена пульсацией дисперсности. Более дисперсное состояние отличается большей водоемкостью и отвечает накоплению продуктов диссимиляции или распада биоорганического субстрата; менее дисперсное состояние, отвечающее фазе ассимиляции или воссоздания, обладает меньшей водоемкостью. С потоком извергаемой воды, т. е. не удерживаемой более в коллоидно сорбционной связи, уносятся растворимые продукты диссимиляции; с водой, жадно поглощаемой извне, в силу возникновения большей дисперсности опорного субстрата, поступают в организм растворимые вещества, подлежащие ассимиляции.

Силами жизни в течение года передвигаются массы воды в биосфере, доходящие до десятых долей процента вод океана. В немногие сотни лет через живое вещество проходят массы воды, превышающие массу всемирного океана (В. Вернадский).

Высокое содержание воды в живых организмах, достигающее иногда 99,8% (например, в медузе *Gonionemus* Sp.) обусловлено особым сродством (аффинитетом) протеинов с водой; высокой гидрофильностью отличаются также полисахариды и фосфатиды. Если исчислить в организмах отношение количества атомов, входящих в молекулы воды к количеству атомов, строящих субстрат и находящихся вне молекул воды, то процент атомов воды в предельных случаях должен подняться до 99,9% (В. Вернадский).

¹⁾ См. первую главу, стр. 15; В. С. Садиков. Живое вещество и его вода. Природа, 1934 В. С. Садиков. О состоянии воды в организмах. Успехи биологической химии XI (1934).

Только часть воды в организмах находится в жидком, свободном состоянии, другая часть связана коллоидными мицеллами. Мицелла—это агрегация ионов или молекул в растворе, действующая как единое целое. Размеры мицелл находятся в пределах 10^{-6} — 10^{-7} см в диаметре; размеры ионов — от 10^{-7} до 10^{-8} см. Мельчайшие организмы имеют размеры тела в 10^{-5} — 10^{-6} см. В мицеллах проявляются главным образом силы векторные, поверхностные, а не внутренние силы кристаллического сцепления. Но мицеллы могут быть также аморфными и обладать свойствами жидких кристаллов. Мицеллы характеризуются тем, что в них не имеет места гидролитическая диссоциация на ионы. Кроме обычных мелких ионов, состоящих из немногих десятков молекул (J. Tompson), существуют еще большие ионы Ланжевена с диаметром в 10^{-6} см (B. Chauveau)¹⁾.

Коллоидная вода обуславливает тургор клеток и органов, которые обладают определенными величинами водоемкости.

Newton и Gortner²⁾ установили метод количественного определения связанной воды в коллоидных системах, исходя из предположения, что коллоидно-связанная вода неспособна растворять сахарозу, и определяя молекулярную константу депрессии точки замерзания раствора гексагидрата сахарозы по Schatchard³⁾. При помощи этого метода было выяснено, что злаки, произрастающие в условиях обильной влажности, обнаруживают лишь ограниченное образование гидрофильных биокolloидов и, напротив, в засушливых условиях гидрофильные биокolloиды образуются в большей степени, и большая пропорция воды тканей удерживается ими в коллоидном, связанном состоянии (Harris).

F. Thoenes³⁾ дает другой способ определения свободной связанной воды в организмах. Основываясь на том, что связанная вода не замерзает при температуре ниже минус 20°C ., он определяет калориметрически часть воды, замерзающую в кристаллы льда, исчисляя ее в граммах по скрытой теплоте плавления льда, считая, что 80 калорий соответствуют одному грамму воды.

Пользуясь методом F. Thoenes'a, Robinson определил содержание свободной и связанной воды в мышцах собаки и голубя при различных возрастах, а также установил зависимость степени связывания воды коллоидами от концентрации водородных ионов (см. табл. 17).

W. Robinson⁴⁾ показал, что содержание связанной воды в насекомых тесно связано с влажностью их пищи. Долгоносик *Sitophilus granarius*, питающийся сухим материалом, не заключает в своем теле сколько-нибудь значительного количества связанной

¹⁾ Mc. Bain и Salmon. Journ. Am. Chem. Soc. **42**, 426 (1920); Randall, Mc. Bain и Whitt. Journ. Am. Chem. Soc. **48**, 2517 (1926); Randall и Cann. Chem. Reviews **7**, 369 (1931); Journ. Am. Chem. Soc. **50**, 347 (1928). Hopkins, Randall и Schmidt. Journ. Biol. Chem. **88**, 215 (1930). Cann. Journ. Physical. Chem. **36**, 2813 (1932)

²⁾ Journ. Am. Chem. Soc. **43**, 2406 (1921)

³⁾ F. Thoenes. Untersuchungen zur Frage der Wasserbindung in Kolloiden und tierischen Geweben. Biochem. Zeit. **157**, 174 (1925); Journ. Biol. Chem. **92**, 699 (1931)

⁴⁾ W. Robinson. Relation of hydrophilic colloids to winter hardiness of insects. Colloids Symposium Monograph. **5**, 199, 1928.

Объект исследо- вания	Влажность
Мышца собаки	24% 3 не- сколько м
Мышца гвиней- ского голубя	молод- старь
Laminaria	—
Желатина Агар	—

воды, тогда как в обы-
занной водою. Некото
задерживают в своем
коллоиды являются т
и потерь воды в живо
Насекомые могут
воду из окружающей
жение о синтезе во
летних засух¹⁾.

Jakson²⁾ исследо
шивать земляного
возможности оживлени
что 43% живого
сушивания при низ
Устраняется, повиди
(вода набухания),
вается организмом.

В нормальном
тканей имеет опред
Мозг, вынутый
более чем в 1000 р
бух только на 30%,
и увеличение его д
Роль солей, со
(подавлении) имбиб
Сывороточные п
обладают большим
¹⁾ В. И.

ТАБЛИЦА 17.
Содержание свободной и связанной воды.

Объект исследо- вания	Возраст	pH	Общее содержание воды в %	Свободная вода в %	Связанная вода в %	Колич. воды на 1 г су- хого веще- ства в г
Мышца собаки	24 часа	—	85,7	59,0	26,7	1,86
	3 недели	—	83,8	60,4	23,4	1,44
	несколько месяцев	—	79,3	55,1	24,2	1,16
Мышца гвиней- ского голубя	молодой	—	81,6	61,5	20,1	1,09
	старый	—	79,6	60,5	19,2	0,94
Laminaria	—	5,5	57,2	21,25	37,8	0,92
	—	6,2	69,8	32,4	37,4	1,19
	—	8,0	62,5	28,3	34,2	0,91
Желатина Агар	—	5,3	87,0	62,8	24,2	1,86
	—	5,5	94,1	69,55	22,55	4,15

воды, тогда как в обычных условиях это насекомое богато связанной водою. Некоторые насекомые в засушливых условиях задерживают в своем организме перспирационную воду. Биокolloиды являются таким образом регуляторами поступлений и потерь воды в живом организме.

Насекомые могут выживать в самых сухих местах, извлекая воду из окружающей среды. Д. Ливингстон высказал предположение о синтезе воды в организме муравьев в эпохи многолетних засух¹⁾.

Jakson²⁾ исследовал вопрос, до какой степени можно высушивать земляного червя (*Lumbricus terrestris*), не лишая его возможности оживления при последующем увлажнении. Оказывается, что 43% живого веса может быть удалено посредством высушивания при низкой температуре без ущерба для жизни. Устраняется, повидимому, только свободная, имбибиционная вода (вода набухания), а коллоидносвязанная вода прочно удерживается организмом.

В нормальном организме степень имбибиции (набухания) тканей имеет определенные пределы.

Мозг, вынутый из черепа и помещенный в воду, набухает более чем в 1000 раз. Но если бы в живом организме мозг набух только на 30%, то он не поместился бы в черепной коробке, и увеличение его давления вызвало бы смерть.

Роль солей, содержащихся в крови, состоит в репрессии (подавлении) имбибиции.

Сывороточные протеины эдематозных (водяночных) субъектов обладают большим сродством к воде, обнаруживая набухание

¹⁾ В. И. Вернадский. История минералов земной коры, т. 1, История природных вод. Часть первая, выпуск 1, стр. 66, 1933.

²⁾ Proc. Soc. Exp. Biol. and Med. 23, 500, 1925.

свыше 50%, тогда как у нормальных людей набухание белка не превышает 9% (Thomas и Andrews).

Выделение в жидком виде (выпотевание) части, имбибированной желом (или гелем) воды, называется синерезисом. Это имеет место при сократительном преобразовании структуры желя или под влиянием условий, понижающих имбибиционную способность желя, например, в присутствии электролитов.

Подобного рода синеретическое выделение воды, или секреция, выпотевание воды, происходит в железах.

Пленочная вода.

Водяная пленка, находящаяся на поверхности алюминия и исчезающая после суточного накаливания при 500°, состоит не из неполимерных молекул воды и не из моно-гидролов, а из ионов водорода и гидроксила (M. Boswell и H. Dilworth)¹⁾.

Толщина мономолекулярного слоя воды на поверхности биоколлоида вычислена равной $3,1 \cdot 10^{-8}$ см, что составляет 0,186 куб. см воды на каждый куб. см материала, или около 15% от веса вещества. Эта наповерхностноконденсированная вода не имеет вовсе давления пара.

Только часть воды может быть удалена нагреванием при 100° и атмосферном давлении, другая часть удалима при 100° в вакууме, и наконец, остается часть воды, удалима только при температуре разложения органического вещества, т. е. при 365° Ц. или при критической температуре воды (O. Nelson и G. Hullet)²⁾.

Количество воды, находящейся в форме пленочной воды, не имеющей давления пара при 100° в вакууме, составляет по предположительным данным Nelson и Hullet'a около 1% общего содержания воды, определяемого по „официальному методу“, т. е. при 100° в вакууме.

ТАБЛИЦА 18.

Испытанные объекты	Содержание воды, %:		
	удаленной при 100° в вакууме	истинное	пленочная вода
Мука	11,34	12,29	0,91
Крахмал	11,80	12,40	0,60
Хлопковая целлюлоза	5,49	5,90	0,41
Элестин	10,40	12,30	1,90

¹⁾ Journ. Phys. Chem. 29, 1489, 1925.
²⁾ O. A. Nelson и G. A. Hullet. The Moisture Content of Cereal. Journ. Ind. Eng. Chem. 12, 40 (1920); R. A. Gortner. The rôle of water in the structure and properties of Protoplasm; Annual Review of biochemistry, Vol. I, 21, (1932); N. Marinesco, Comp. rend. soc. biol. 103, 872 (1930); A. V. Hill. Proc. Roy. Soc. London, B. 106, 477 (1930); A. Grollman. Journ. Gen. Physiol., 14, 166, 1931; J. Jones и R. Gortner. Journ. phys. Chem. 36, 387 (1932); D. Briggs. Journ. phys. Chem. 35, 367 (1932).

Coblentz показал, что вода обладает особым спектром поглощения в инфракрасной части ■ пределах длины волны от 1,5 μ до 2,0 μ .

В желатиновой пленке спектр поглощения воды иной, чем в минералах, содержащих воду; вода, находящаяся ■ желатине является конституционной, или связанной водой, а не свободной водой.

Желирование коллоидов.

Способность коллоидной системы к желированию объясняют особым сродством (аффинитетом) между дисперсной фазой (мицеллами) и дисперсионной средой (интрамицеллярной жидкостью), например, между протеином и водой.

Дисперсионная среда сильно притягивается дисперсной фазой, и последняя испытывает повышение сольватации (так называется проникновение молекул дисперсионной среды внутрь мицелл), т. е. частички дисперсной фазы облекаются пленками дисперсионной среды, вследствие чего увеличивается вязкость коллоидной системы, она становится упругой, консистентной и превращается в студень.

Лиофильные или гидрофильные коллоиды отличаются от лиофобных или гидрофобных коллоидов тем, что лиофилы обладают сильным сродством к дисперсионной среде.

Способность высокополимерных соединений, например, протеинов, испытывать набухание с водой в неограниченной степени вплоть до перехода в квази-гомогенный (якобы-однородный) раствор было Freundlich'ом названо пермutoидным набуханием. При соприкосновении мицеллярной системы с какой-либо жидкостью по мере набухания интерференции решетки становятся все менее и менее интенсивными, и не получается ясной рентгенограммы. Но если протеин начинает отдавать жидкость обратно, то возвращается первоначальное отражение, хотя не полностью. Пермutoидное набухание представляет собою предварительную ступень растворения протеина (Katz). Некоторые вещества, например, NaHO при малой концентрации только адсорбируются на поверхности мицелл. При повышении концентрации они начинают проникать внутрь мицелл; они реагируют интрамицеллярно или пермutoидно. Границы между абсорбцией и пермutoидной реакцией крайне расплывчаты ¹⁾.

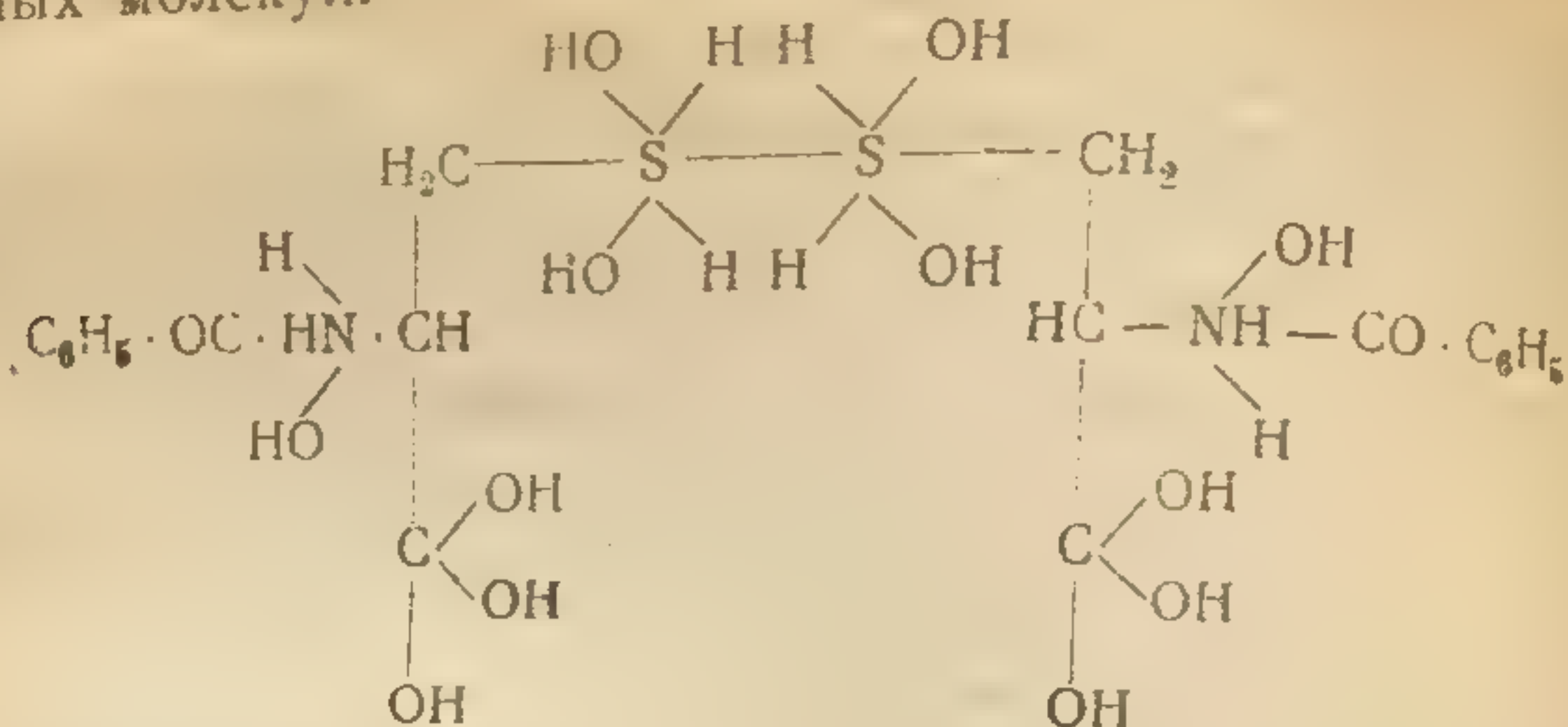
Дибензоил-*l*-цистин легко образует жел, не будучи однако лиофильным веществом, при концентрации в 0,1% (R. Gortner Hofmann) ²⁾. Он не присоединяет кристаллизационной воды, но притягивает воду ■ качестве полярной жидкости вследствие наличия аминоксигрупп, карбоксигрупп и дисульфидной связи.

Обычно лиофильные системы образуют желы с большим содержанием дисперсионной среды, а лиофобные системы дают коагели с малым содержанием жидкости. Дибензоил-*l*-цистин

¹⁾ К. Мейер и Г. Марк. Строение высокополимерных органических ест^{тв}ственных соединений.

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc., 43, 2199 (1921).

будучи лиофобным, дает, напротив, жел богатый водою, образующий студень и представляющий собою ассоциат гидратизированных молекул:



Можно различать два типа коллоидных растворов: 1) суспензии, требующие для преципитации (хлопкования) лишь слабых концентраций соли, — они называются также гидрофобными или лиофобными коллоидами; 2) эмульсии, осаждаемые более концентрированными растворами солей, — их называют также гидрофильными или лиофильными коллоидами. Истинные протиды принадлежат к типу эмульсоидов или гидрофильных коллоидов, но протеиновые эмульсоиды по характеру растворимости ведут себя совершенно подобно кристаллоидным веществам и вовсе не подобны эмульсиям, ибо в них химическое строение определяет физические свойства, а не их коллоидное, агрегатное состояние. Большинство протеинов обладают лишь ничтожной „растворимостью“ в изoeлектрическом видеизменении, т. е. в неионизированном состоянии. При ионизации протеина увеличивается его сродство к воде, его водоемкость, или число атомных группировок, захватывающих воду, число гидрофильных групп или гидроцепторов (водосцепных групп). Иногда при насыщении водою некоторые протеины, вроде желатины, не переходят в воднорастворимое состояние и превращаются в студни, или желы.

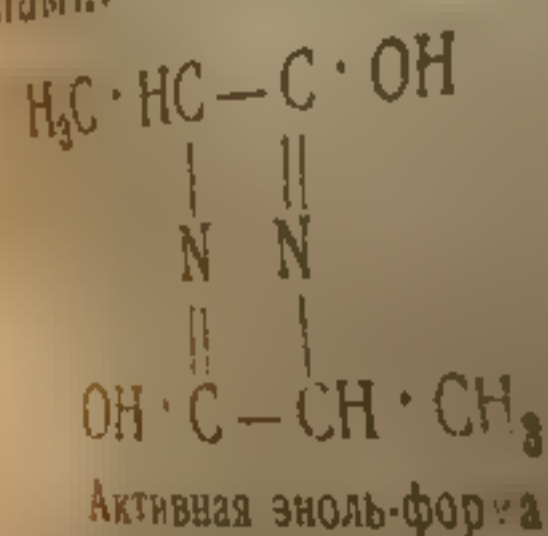
Для объяснения студнеобразования J. Loeb предлагает следующую гипотезу: он принимает в мицелле протеина существование не только гидрофильных группировок (гидроцепторов), но и группировок, склонных к взаимному сцеплению, которые он называет олеидными (маслоподобными, сливающимися между собою, как капельки масла), и которые лучше назвать аутоцепторами (самосцепными группировками). При наличии свободных гидроцепторов и аутоцепторов наступает образование студня; гидроцепторы, которые могут быть комплексами, содержащими аминокруппы или карбоксильные группы, связывают мицелле протеина насыщение водою, а аутоцепторы связывают между собою в виде цепи или в виде сети множество отдельных гидратизированных мицелл протеина. Набухание белка вызвано наличием тех же двух родов атомных группировок. При коагуляции берут верх аутоцепторы, при гидролизе или растворении преобладание принадлежит гидроцепторам.

Желирование отличается от преципитации тем, что гидрофильные группировки не утрачивают своего сродства к воде,

как при преципитации и коагуляции (связи) и остаются свободными, а остаются свободными, поэтому, при образовании связей, так и за счет их, и за счет диспергации тонких гидролов или ионов H⁺

2. Физич

Протеины представляют вещества, заключающие группы. Изменение кон в молекуле протеина вроде кето-энольной та. Для диоксопиперазинов мулами:



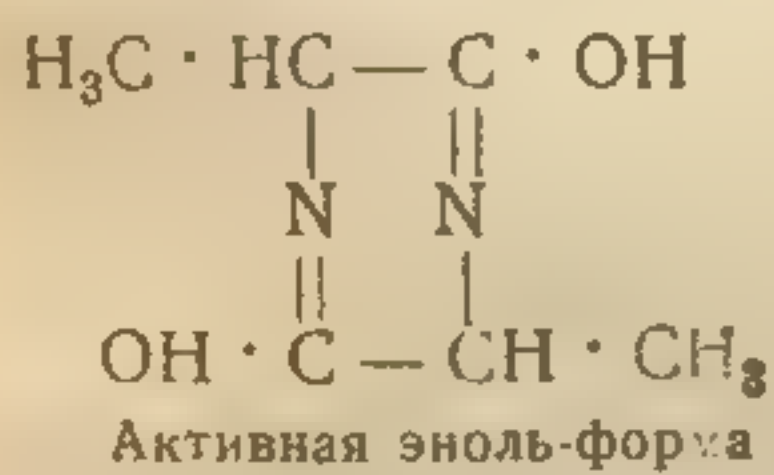
С другой стороны, лиофильных зелей; ко либо негативный заряд родных ионов в дис протеинами и кисл объяснены тремя с 1) как чисто химичными валентнос или подобных им к эти взаимодействия законам, а коллоид. Такого воззре ия п J. Wilson, C. Schmi 2) протеиновые ной системы и ха адсорбции, химиче второстепенное зна 3) коллоидные с на силы первичных ные условия взаим (Gortner).

В настоящее вре возможность в обла реакции от коллоид

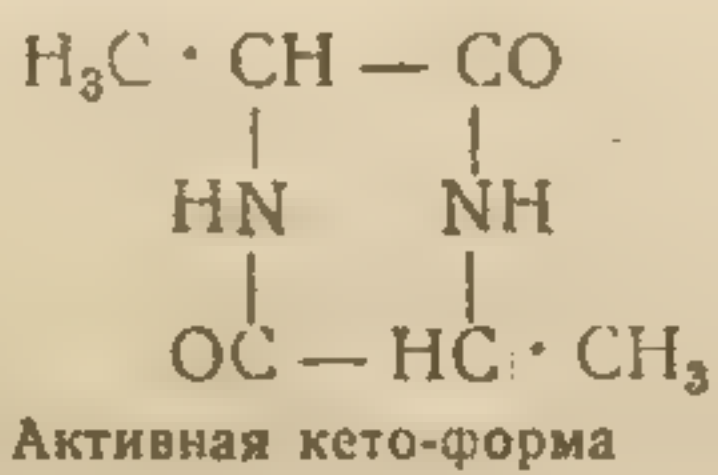
тогда как при преципитации (осаждении), флокуляции (хлопковании) и коагуляции (свертывании), они перестают быть гидрофильными, а остаются только олеидными. В студнях фиксация воды, повидимому, происходит как за счет гидратизации непределных связей, так и за счет донасыщения валентностей азота, а также за счет навалентного связывания воды коллоидными частицами, обволакиваемыми на определенной стадии ионизации или диспергации тонким слоем или пленкой молекул воды, моногидролов или ионов H и OH , согласно теории гидратации Pauli.

2. Физическая химия протеинов.

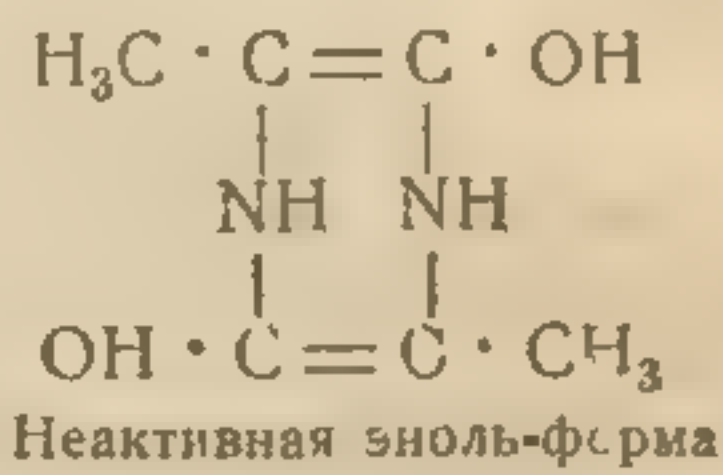
Протеины представляют собою амфотерные комплексные вещества, заключающие в себе как кислотные, так и основные группы. Изменение концентрации водородных ионов вызывает в молекуле протеина особого рода перегруппировки, нечто вроде кето-энольной таутомерии, сопровождаемые рацемизацией. Для диоксопиперазинов Dakin¹⁾ выражает это следующими формулами:



Активная эноль-форма



Активная кето-форма



Неактивная эноль-форма

С другой стороны, растворы протеинов обладают свойствами лиофильных золь; коллоидные мицеллы носят либо позитивный либо негативный заряд, в зависимости от концентрации водородных ионов в дисперсионной среде. Взаимоотношения между протеинами и кислотами, основаниями или солями могут быть объяснены тремя способами:

1) как чисто химическое взаимодействие, обусловленное первичными валентностями свободных аминогрупп и карбоксил или подобных им кислотных или основных комплексов; при чем эти взаимодействия строго подчиняются стехиометрическим законам, а коллоидные свойства не имеют решающего значения. Такого воззрения придерживаются J. Loeb, E. Cohn, D. Hitchcock, J. Wilson, C. Schmidt и др.;

2) протеиновые реакции суть реакции лиофильной коллоидной системы и характеризуются преимущественно явлениями адсорбции, химические силы первичных валентностей имеют второстепенное значение (Pauli);

3) коллоидные свойства лиофильной системы протеина влияют на силы первичных валентностей, создавая особые благоприятные условия взаимодействия протеинов с другими веществами (Gortner).

В настоящее время, однако, не существует способов, дающих возможность в области протеинов различать стехиометрические реакции от коллоидных.

¹⁾ H. C. Dakin. The Racemisation of Proteins and their Derivatives Resulting from Tautomeric Change. Journ. biol. Chem. 13, 357 (1912).

Прибавление к раствору изоэлектрического протиды небольшого количества кислоты или щелочи увеличивает осмотическое давление и вязкость раствора, а также вызывает увеличенное набухание геля (или желя), но все это только до известного предела прибавления кислоты или щелочи; сверх этого предела наблюдается уменьшение осмотического давления, вязкости и набухания.

Прибавление нейтральных солей вызывает уменьшение осмотического давления, вязкости и набухания. Влияние электролитов нарастает в зависимости от валентности ионов, обладающих зарядом, противоположным заряду протидного иона. Только валентность ионов электролита, а отнюдь не природа ионов изменяет свойства протидов.

Невзирая на свое коллоидное состояние, протиды, согласно J. Loeb'у, реагируют друг с другом и с другими соединениями не в силу адсорбции, а подобно кристаллоидным соединениям в определенных постоянных стехиометрических отношениях. Будучи амфотерными электролитами, или амфолитами, образующими со щелочами и с кислотами сильно диссоциируемые соли, протиды прежде всего должны быть характеризованы концентрацией водородных ионов, обуславливающей природу химического соединения протиды. В этом смысле никакого различия между химией коллоидного протиды и химией кристаллоидов не наблюдается.

Воззрения некоторых авторов, что растворы протидов в воде являются двухфазными системами, в которых частички протиды удерживаются в растворе благодаря двойному электрическому слою, возникшему вследствие избирательной адсорбции ионов этими частичками, J. Loeb¹⁾ считает несостоятельными; протиды, по его мнению, удерживаются в растворе теми же силами, что и кристаллоидные вещества.

Лиотропные ряды.

Реальность лиотропных рядов Hofmeister'a в области протеинов стала подлежать сомнению, как только было выяснено главенствующее значение концентрации водородных ионов; правило Hofmeister'a при учете концентрации водородных ионов можно было заменить простым правилом валентности, согласно которому только валентность и знак заряда иона, а отнюдь не химическая природа иона, обуславливают все физические свойства протиды.

Однако лиотропия, как более глубокое и общее явление, согласно новейшим изысканиям, выходит за пределы не только белков, как коллоидов, но и за пределы коллоидов вообще.

Hofmeister показал, что различные анионы и катионы действуют неодинаково на протеины: цитраты обнаруживают большую способность преципитировать протеины, чем тиоцианаты. Анионы и катионы могут быть расположены в следующие, так называемые Гофмейстеровские лиотропные ряды:

¹⁾ J. Loeb. Les Proteins, 1924, стр. 36; S. P. Sørensen. Proteins. 1925

1) цитрат > тартрат > сульфат > ацетат > хлорид > нитрат > бромид > иодид > тиоцианат.

Катионы дают следующий ряд:

2) Th > Al > H > Ba > Sr > Ca > K > Na > Li

Лиотропные ряды ионов наблюдаются однако не только в коллоидных системах.

По Jaeger'у, величины поверхностного натяжения щелочных солей, расплавленных при 1000° Ц., располагаются согласно следующим рядам:

1) F > SO₄ > Cl > Br > NO₃ > J

2) Li > Na > K > Rb > Cs

Согласно Freundlich'у, лиотропные ряды соответствуют степени гидратации ионов; наиболее гидратируются сульфатный и литиевый концы лиотропных рядов.

Измеряя разности потенциалов между жидкостной и воздушной фазами, А. Фрумкин нашел, что действие анионов неодинаково, и что наблюдается определенный ряд эффективностей, обусловленный степенью гидратации анионов:

SO₄ > Cl > Br > NO₃ > J > CNS

При растворении хинона был также замечен лиотропный ряд анионов; 1,5 молярный раствор KCNS увеличивает растворимость хинона в воде на 170%, а K₂SO₄ дает лишь 63,7% от растворимости хинона в воде. То же обнаружено при растворении нитроанилина в водных растворах солей.

Согласно Briggs'у лиотропные ряды обусловлены не только подвижностью ионов и гидратацией их, но еще многими иными факторами, как например, электрокинетическим потенциалом.

Отношение ионов обуславливается не только их концентрацией, но и природой системы и типом реакций; изменения вязкости, флокуляция и пептизация протеинов под влиянием минеральных солей подчинены влиянию лиотропии¹⁾.

Ионизационные состояния протеинов.

Протиды, как амфотерные электролиты, существуют в трех различных состояниях, в зависимости от концентрации водородных ионов: а) в виде изоэлектрического протеина, б) в виде протеинового аниона, способного образовать протеинаты с металлами, например, с Na или Ca, с) в виде протеинового катиона, способного давать протеино-кислые соли, как-то хлориды, сульфаты и т. д.

Эти ионизационные состояния протеина можно рассматривать как состояния своеобразной иономерии, причем в зависимости от концентрации водородных ионов протеиновый амфолит превращается либо в катиомер, проявляющий себя как основание, либо в аниомер, ведущий себя как кислота.

¹⁾ R. Gortner, W. Hoffman, W. Sinclair, Physico-chemical Studies on Proteins. III Proteins and the Lyotropic Series. Colloid Symposium Monograph 5, 179 (1928); W. F. Hoffman и R. A. Gortner, Physiko-Chemic. Studies on Proteins I. The prolamines — their chemical composition in relation to acid and alkali bridging. Colloid Symposium Monograph 1, 209 (1925).

Изоэлектрическое катио-анио-мерное состояние можно предоставить себе как внутреннюю нейтрализацию катиомеров аниомерами, напоминающую взаимную компенсацию оптических антиподов или энантиомеров с образованием недействительного рацемического тела.

Концентрация водородных ионов, соответствующая изоэлектрической точке, в случае желатины равна $10^{-4,7}$ нормальной или выражается в виде логарифмического символа, введенного Зеренсом, как p_H 4,7; приведенная к этому пункту желатина не способна соединяться ни с анионами, ни с катионами электролитов.

Если p_H больше 4,7, желатина становится аниомером (желатиновой кислотой) и способна соединяться только с катионами, образуя желатинаты металлов.

Если p_H меньше 4,7, желатина превращается в катиомер (желатиновое основание) и становится способной соединяться только с анионами, образуя например, хлорид или сульфат желатины. Это было доказано J. Loeb'ом¹⁾ посредством следующих опытов:

I. а) Порции по 1 г желатины, в виде весьма тонкого однородного порошка, обладающего $p_H = 7,0$, обрабатываются каждая 100 куб. см раствора азотной кислоты, имеющей концентрацию от $m/8$ 192 до $m/8$ (доли моля), затем эти порции промываются два раза по 25 куб. см холодной водой ($5^\circ C$). Таким образом, порции желатины приобретают различные величины p_H , начиная от 3,3 и кончая 6,8.

б) Затем каждая порция обрабатывается 25 куб. см раствора азотнокислого серебра в $\frac{m}{64}$ при $15^\circ C$ и промывается холодной водой.

в) Каждая таким образом подготовленная порция желатины плавится в 100 куб. см воды при $40^\circ C$, после чего определяют потенциометрически p_H растворов.

д) Все полученные растворы в пробирках выставляют на солнечный свет. Результат опыта следующий: Спустя 20 минут, все растворы желатины, имевшие p_H более 4,7, становятся мутными, бурными или черными; все растворы желатины, имевшие p_H менее 4,7, остаются прозрачными.

Отсюда следует, что желатина не соединяется с серебром при p_H менее 4,7 а также при $p_H = 4,7$, который является изоэлектрической точкой.

То же самое происходит при обработке порций желатинового порошка раствором $NiCl_2$; с диметилглиоксимом реакция наступает в порциях плавленной в воде желатины лишь при p_H более 4,7; при p_H менее 4,7 растворы желатины остаются бесцветными, т. е. желатина при p_H менее 4,7 не присоединяет никкеля. Она также не присоединяет меди, фуксина, нейтральной красной и других основных красителей.

II. Если порции желатинового порошка, имеющие различные p_H , обрабатывать раствором $m/128 K_4Fe(CN)_6$ и затем промыть эти порции холодной водой и каждую порцию развести в 100 куб. см воды при $40^\circ C$, то получаются 1%-ные растворы желатины, из которых все обладающие p_H менее 4,7 окрашиваются спустя несколько дней в синий цвет, вследствие присоединения к желатине аниона $Fe(CN)_6^-$; растворы желатины с p_H более 4,8 не окрашиваются, т. е. не присоединяют аниона. То же самое происходит при обработке порций желатинового порошка раствором кислотных красителей.

¹⁾ J. Loeb. Les Proteins. 1924.

Изоэлектрическая точка в 4,85
в двух ионных точках
в растворе желатины при
концентрации желатины в растворе
агаром в качестве желатины
аппарате Simms'a с раст
жизкости; 3) по помутнен
татом натрия; 4) методом
При действии трипси
мешается с p_H 4,7 на
допускает участие особог
зацию коллагена.
Изоэлектрическая то
как это видно из следую

Название про

Желатина
Казеин
Серумальбумин
Овальбумин
Серумглобулин
Гемоглобин
Элестин
Галадин

Протеин в щелоч
кислота, а в кислот
не взирая ни на колл
шее построение его
J. Loeb высказыва
теинов из кислотной
электрического пункт
изменениями строени
ставляет собою изомер
кислой протеиновой
при цветных индикат
социации молекулы
пировки.
Протеины образу
с кислотами, либо с
щелочью, т. е. с
тральной соли.
Таким образом,
соединений меж
и молекулами
ментальны.

Изоэлектрическая или изоионная точка желатины определена Hitchcock'ом ¹⁾ в $4,85 \pm 0,001$. Johlin предполагает существование двух изоионных точек: 4,68 и 5,26 на основании измерений вязкости растворов желатины. Изоионная точка определялась Hitchcock'ом четырьмя различными способами: 1) в водных растворах желатины при помощи водородных электродов с KCl-агаром в качестве соединительной жидкости при различных концентрациях желатины; 2) в слабых буферных растворах в аппарате Simms'a с раствором KCl в качестве соединительной жидкости; 3) по помутнению желатиновых гелей (желов) с ацетатом натрия; 4) методом катафореза.

При действии трипсина на коллаген изоионная точка перемещается с p_H 4,7 на p_H 3,4, что обусловлено таутомеризацией пептидных связей из кетоформы в энольную. Н. Гаврилов ²⁾ допускает участие особого энзима—энолазы, вызывающего энолизацию коллагена.

Изоэлектрическая точка различна у различных протеинов, как это видно из следующей таблицы:

ТАБЛИЦА 19.

Название протеина	p_H	
Желатина	4,70	J. Loeb
Казеин	4,75	L. Michaelis
Серумальбумин	4,80	L. Michaelis
Овальбумин	4,80	J. Loeb
Серумглобулин	5,44	L. Michaelis и P. Rona
Гемоглобин	6,0	J. Loeb
Эдестин	6,89	L. Michaelis
Глиадин	9,23	J. Loeb

Протеин в щелочной области ведет себя, как органическая кислота, а в кислотной области—как органическое основание, не взирая ни на коллоидное состояние протеина, ни на сложнейшее построение его мицеллы.

J. Loeb высказывает гипотезу, что различия в свойствах протеинов из кислотной и щелочной областей в сторону от изоэлектрического пункта обусловлены интрамолекулярными видоизменениями строения; анион металлического протеината представляет собою изомер протеинового катиона, входящего в состав кислой протеиновой соли; аналогичное явление наблюдается при цветных индикаторах, которые при электролитической диссоциации молекулы испытывают интрамолекулярные перегруппировки.

Протеины образуют определенного строения соли либо с кислотами, либо со щелочами, но одновременно с кислотой и со щелочью, т. е. с анионом и с катионом, они не дают нейтральной соли.

Таким образом, допущение существования адсорбционных соединений между неионизированными молекулами протеинов и молекулами нейтральных солей не подтверждается экспериментальными данными.

¹⁾ Journ. gen. physiol. **14**, 6, 685, (1931).

²⁾ Biochem. Zelt., **238**, I, 44, (1931).

Отношения, в которых происходит сочетание кислот и оснований с протеинами, служат ключом для понимания влияния ионов на физические свойства протеинов. Валентность и знак заряда, а отнюдь не специфическая коллоидная, физическая природа иона определяют осмотическое давление, вязкость и набухание протеина.

Растворимость протеинов и теория цвиттерионов.

Растворимость протеинов в водных растворах нейтральных солей служит основой классификации и характеристики протеинов. Глобулины более растворимы в присутствии небольшой концентрации солей и менее растворимы при наличии более высоких концентраций. Альбумины сравнительно легко растворимы в воде и менее растворимы в присутствии солей.

Растворение глобулина в нейтральных солях обусловлено наличием свободных ионов. Ионы с одинаковыми валентностями, позитивные или негативные, обладают одинаковым действием. Действие ионов с разными валентностями прямо пропорционально величине их валентностей (Mellanby)¹⁾.

В разбавленных растворах „коэффициент активности“ определенного сильного электролита одинаков во всех солевых растворах одной и той же ионной силы“ (Lewis)²⁾.

Ионная сила не может быть объяснена различными отношениями между солями одного и того же валентного типа при более высоких концентрациях солей. Отклонения от законов идеального газа применительно к растворам сильных электролитов определяются как коэффициенты активности солей.

Теория Debye'a и Hückel'a³⁾ рассматривает влияние междуионных сил на коэффициенты активности и выражает его особыми уравнениями, которые нашли приложение также к протеинам (Cohn и Prentiss, Stadie, Adair).

При гетерогенном равновесии, при котором раствор насыщен твердым компонентом при постоянной температуре и давлении — активность вещества в твердой фазе одинакова с его активностью в жидкой фазе, независимо от других компонентов раствора.

Растворимость аминокислот и протеинов в воде, в алкоголе, в водных растворах нейтральных солей зависит не только от амфотерных свойств аминокислот и протеинов, но также от их способности образовывать внутренние соли и так называемые цвиттерионы (Zwitterionen). Дипольную или цвиттерионную природу аминокислот и протеинов установили Niels Bjerrum, а затем Ebert, Kolthoff, Meyerhoff, Harris и Weber. Цвиттерионы (двуполюсные, двуснастные, гибридные ионы), или дипольные ионы (диполи) не являются электролитами в смысле Фарадея и Кольрауша, они плохие проводники электрического тока, но несут на себе заряды, хотя не передвигаются вместе с электрическим током. Тем не менее

¹⁾ Jour. Physiol. 33, 338, (1905-06).

²⁾ G. W. Lewis и Randall. Thermodynamics and the free energy of chemical substances, New-York, 1923.

³⁾ Physik. Zeit. 24, 185, (1923).

цвиттерионы действуют ориентирующе на молекулы растворителя, на окружающие их другие цвиттер-ионы, а также на ионы нейтральных солей и другие цвиттер-ионы, с ними соприкасающиеся. Господствовавшее раньше воззрение, что аминокислоты и протеины в изоэлектрическом состоянии представляют собою молекулы, лишенные вовсе заряда, в настоящее время изменилось в том смысле, что аминокислоты и протеины считаются носителями одновременно и положительных и отрицательных зарядов. Но в обоих случаях признается незыблемым, что аминокислоты и протеины в кислом растворе существуют как положительно заряженные катионы, которые перемещаются в электрическом поле к катоду; в щелочных растворах аминокислоты и протеины являются отрицательно заряженными анионами, перемещающимися к аноду. Исследование констант диссоциации аминокислот и протеинов, а также теплот нейтрализации и электродвижущей силы при их диссоциации, с несомненностью доказывают дипольную природу алифатических аминокислот. Цистин является в этом смысле квадриполем, а пептиды и протеины могут быть поли-полями (E. F. Cohn)¹⁾.

Протеины обладают различной степенью растворимости в различных солевых растворах.

Глобулины (эдестин, эксцельзин, миозин) при настаивании с 10% раствором хлористого натрия испытывают особые изменения, превращаясь в нерастворимые в солевых растворах вещества, или в глобуланы или протеаны. T. Osborne²⁾ считает преобразование эдестина в эдестан первичной стадией гидролиза. Это преобразование происходит также под влиянием воды, $n/_{100}$ HCl и $n/_{143}$ HCl. В течение 24 часов при 20° в присутствии $n/_{143}$ -HCl превращается в эдестан 79% эдестина. Вода при 20° в течение 6 часов переводит в эдестан 4,3% эдестина, а при 50° — 29%.

Растворы яичного альбумина коагулируют под влиянием ультразвуковых волн (Ultraschallwellen), если они заключают растворенные газы, механически испытывающие освобождение из раствора. Коагуляция совершается на пограничных плоскостях. Она не имеет места, если жидкость свободна от газа или заключает газы, трудно выделяемые, CO₂ или H₂S (Hsien Wu и Szu Chih Lin)³⁾.

Коагуляция глобулинов происходит при облучении их ультрафиолетовым светом.

Феномен высаливания, на котором основан способ разделения и очистки протеинов, связан с цвиттер-ионной природой белка. S. P. L. Sørensen и M. Hostrup показали растворимость яичного альбумина и серумглобулина в концентрированных растворах сернокислого аммония; эффект высаливания может

¹⁾ E. F. Cohn Die Löslichkeitsverhältnisse von Aminosäuren und Eiweißkörpern, Die Naturwissenschaften **20**, 44, № 36 1932. См. Journ. int. Soc. Leather Trades Chemists **17**, 151, 208, 220, 245, 229, 169 (1933). Статьи H. Phillips, D. Lloyd, W. Atkin, R. Marriot, F. Thompson.

²⁾ T. Osborne, The Vegetable Proteins; T. Osborne и I. Harris, Am. Journ. Physiol. **13**, 151 (1915); L. Rotha и F. Saunders, Journ. Am. Chem. Soc. **54**, 343, (1932). C. Florence, J. Ensleme и M. Pozzi, Bull. Soc. Chim. biol. **15**, № 8 1113 (1933).

³⁾ Proc. Soc. exp. Biol. Med **28**, 782, (1931).

быть выражен формулой, по которой логарифм растворимости падает пропорционально концентрации нейтральной соли. Этот фактор пропорциональности назван константой высаливания. Она зависит только от химической природы соли и протеина и не зависит от амфотерных свойств протеина. Осаждаемость определенной солью увеличивается в зависимости от величины молекулы протеина и уменьшается с увеличением его электрических зарядов.

Нейтральные соли в малых концентрациях повышают растворимость некоторых протеинов. Hardy и Mellanby¹⁾ установили на серумглобулине, что действие ионов или ионная сила прямо пропорциональна квадрату их валентностей. Малая растворимость эдестина в воде обусловлена большими размерами молекулы (212000 по Svedberg'у), а сильное увеличение его растворимости в присутствии нейтральных солей вызвано увеличением числа диполей и их перераспределением в молекуле, что можно считать начальным признаком пептизации.

Как выяснили позднейшие работы R. Gortner, W. Hoffmann и W. Sinclair'a²⁾, растворимость протеинов в солевых растворах различной концентрации (0,5-, 1,0- и 2,0- норм.) представляет собою в сущности пептизацию протеинов как коллоидных систем; при этом наблюдается ясно лиотропия, и также вариации, которые могут быть обусловлены вторичными валентностями, полярными группами, степенью гидратации, специфическими ионодействиями, электрокинетическими силами, природой аминокислотных связей и т. д.

3. Биоорганический состав живого вещества.

В состав плотного остатка живого вещества входит чрезвычайно большое множество органических соединений. Характерным свойством значительной части их является малая устойчивость, или лабильность, способность к глубокому самопроизвольному распаду под влиянием каких-либо незначительных внешних воздействий. В силу этого обстоятельства многие из веществ жизненного субстрата не обладают строго определенным составом, а являются веществами переменного состава (так наз. бертолидами) в окружении многочисленных форм как ближайших, так и более отдаленных превращений. Другой особенностью биоорганических веществ субстрата необходимо признать видоспецифичность, т. е. совершенно обособленное для каждого вида построение их. Оба вышеуказанных признака, а именно лабильность и специфичность, создают особые условия возможности существования генинских (природных), не подвергнутых деформации биоорганических веществ, участвующих и способных участвовать в биохимических процессах. Условия эти тесно связаны с известными пределами дисперсности и с наличием

¹⁾ Journ. biol. Chem. 77, 303 (1923); Trans. Faraday Soc. 23, 546 (1927); Kolloid Zeit. 44, 97 (1928).

²⁾ R. A. Gortner, W. F. Hoffmann, W. B. Sinclair. Physico-Chemical Studies on Proteins. III Proteins and the Lyotropic Series. Colloid Symposium graph. 5, 179, 1928.

коллоидносвязанной воды. Иными словами, многие биоорганические вещества жизненного субстрата не поддаются изолированию (выделению) без весьма глубоких изменений их природы и их строения. Таким образом, поскольку изучение биоорганических соединений происходит вне организма, как это часто имеет место в биохимии, когда изолируемые от живого организма вещества подвергаются препаративной обработке и изменению природных свойств, оно не может дать полного непосредственного представления о свойствах многих веществ в стремительном потоке жизни, а дает лишь указания о составе, свойствах и потенциях (движущих силах) какой-то стабилизированной (закрепленной) стадии в серии бесчисленных превращений. Только исследование биоорганических веществ внутри живого организма, без их изолирования, как это практикуется в иммунологических и физиологических экспериментах, например, при изучении метаболизма, дает подлинную биодинамическую их характеристику, не давая однако полной характеристики биохимической. Методы статической и динамической биохимии естественно должны восполнять друг друга.

При действии высокой температуры или химических реактивов денатурированные, убитые, мертвые биоорганические соединения, лишенные нативной (природной) дисперсности, лабильности и специфичности могут быть подразделены на три главнейших категории, а, именно, на: I) белковые вещества, или протиды, II) сахаридные вещества, или глюкоиды, и III) липоидные вещества, или липиды. Если взять какой-либо сложный организм, например, собаку, рыбу и т. п., заключить в автоклав и нагревать в течение нескольких часов при температуре в $150 - 180^{\circ}$, то вся сложная структура органов и тканей испытывает разрушение, и организм превращается в смесь указанных выше веществ, несколько измененных термической обработкой¹⁾.

В сухом веществе деревьев (ель, сосна, береза, тополь, дуб, ива) белковые вещества составляют лишь около $1,2\%$, тогда как целлюлозы содержится до 40 и до 49% , лигнина до 20 и до 28% , пентозанов до 9 и до 19% , гексозанов до 11 и до 23% . (J. König и E. Becker; C. Schwalbe и E. Becker)²⁾.

Некоторые растения однако более богаты белками; *Carex cryptocarpa* $10,47\%$; *Eriophorum polysacharinum* $9,41\%$; *Scirpus palustris* $8,41\%$; *Salix lanata* $15,63\%$; *Equisetum palustre* $11,46\%$.

Содержание белка обычно исчисляется по азоту, содержание которого умножается на определенный фактор (6,25). Однако этот фактор различен для разного рода белков и варьирует от 5,31 до 8,12, как это видно из следующей таблицы:

¹⁾ В. С. Садиков. К методике химического анализа животных организмов. Журн. Русс. Физ.-Хим. Общ. **58**, 541 (1925); В. С. Садиков и М. Щигельская. О содержании органоенов в организме кошек. Известия Академии Наук СССР (1926) 1619; В. С. Садиков и Р. Гутнер. О содержании органоенов в организме лягушек. Известия Академии Наук СССР 95 (1926); В. С. Садиков и Е. Головчинская. О влиянии возраста на состав липидной фракции животных организмов, Biochem. Zeit. **202**, 421 (1928).

²⁾ Zeit. angew. Chem. **32**, 155 (1919).

Содержание азота в протеинах.

Название белка	Содержание азота в %	Фактор пере-числения	А в т о р
Яичный альбумин кристал.	15,51	6,45	Hausmann (1899)
Серумальбумин кристал. . .	16,0	6,85	" (1899)
Серумглобулин кристал. . .	14,67	6,18	" (1899)
Казеиноген	16,52	6,40	Osborne (1903)
Яичный альбумин	15,51	6,44	" (1903)
Растительные белки	15,62—18,84	6,40—5,31	" (1904)
Белки злаков	12,3 —14,0	8,12—7,14	Miller и Chibnale (1932)
Антидифтерийный псевдогло- булин	14,07	7,12	Banzhof (1914)
Антистолбнячная сыворотка .	13,09	7,67	" (1914)
Дифтерийный токсин	13,57—14,64	7,36—6,97	Smith, Brown и Gross (1932)

Другим способом разделения белков, липидов и глюкоидов является высушивание организма непосредственным нагреванием при 100° или удалением воды при температуре в 30° посредством дистилляции с толуолом под сильным разрежением; при чем с парами толуола улетучивается вода организма без участия высокой температуры, вызывающей денатурацию genuинных биологических веществ. В сухом веществе происходит извлечение липидов посредством эфира или других жирорастворителей, извлечение глюкоидов спиртом и белковых веществ — слабыми растворами солей, кислот или щелочей. Иногда белковые вещества из организмов или тканей можно выделить и другими методами, а именно, извлекая их непосредственно, без высушивания водой, или солевыми водными растворами, или слабыми растворами минеральных кислот, соды, аммиака, или слабо подкисленным спиртом, или применяя пептонизацию их пепсином. Полисахариды, устойчивые к термическому воздействию, обнаруживаются по продуктам их гидролиза кислотами. Липиды часто бывают полностью доступны для извлечения только после разрушения тканей или всего организма посредством химических реактивов, например, щелочи или посредством биологических реактивов, как то панкреатических ферментов или микробов (Вас. Delbrückii). Эти способы применимы преимущественно к животным организмам, и приводят зачастую только к качественным показаниям. Полный анализ главных органических веществ в целом организме, растительном и животном, составляет еще не решенную проблему, имеющую однако весьма большое значение.

4. Биодинамические факторы (энзимы — катализаторы).

Подвергая живые или свежие ткани растений и животных механическим воздействиям при асептических или антисептических условиях, например, превращая их в кашицеобразное состояние посредством растирания, мы можем извлечь из таким образом обработанного субстрата еще какие-то своеобразные вещества, которые обладают свойствами лабильности и специфичности, и оказывают весьма сильное действие на некоторые

органические соединения при наличии весьма малых концентраций; эти биодинамические вещества или реактивы называются энзимами или ферментами и являются движущими силами биохимического процесса в живых организмах.

Субстанционально энзимы окончательно еще не получены в виде индивидуальных соединений, и существуют даже воззрения, согласно которым они вообще не могут быть изолированы без нарушения их химической природы. Но если в настоящее время мы еще имеем дело с энзимами не как с химическими соединениями определенного строения, а только с энзимодействиями на соединения определенного строения, то это еще не значит что энзимной субстанции вообще не существует. Сейчас трудно составить себе представление о природе энзимных субстанций. Имеют вероятия следующие предположения: 1) Энзимо-соединения суть какого-то нового рода изомеры (энзимеры) тех соединений, на которые они действуют. 2) Энзимо-соединения суть металло-органические вещества, в состав которых входят редкие элементы; эти вещества, действуя как катализаторы с субстратом, образуют лабильные промежуточные комплексы, которые, распадаясь, регенерируют первоначальный металло-органический комплекс, причем связанный с ним субстрат испытывает распад или конденсацию (уплотнение). 3) Энзимо-соединения суть системы активных центров, построенных на подобие тех активных центров, которые входят в состав неорганических катализаторов, например, никкеля, платины, осмия и т. д. Энзимные центры распределены в коллоидном носителе и обладают особыми конфигурациями координированными с конфигурацией энзимируемого соединения. Подобно активным центрам катализаторов, энзимные центры способны распадаться и нарождаться в течение энзиматического процесса, вследствие чего энзимодействие либо ослабевает, либо усиливается в зависимости от числа активных центров¹⁾.

Биодинамические факторы, проявляющиеся в живом веществе, кроме энзимо-действий могут быть и другой природы. 1) Наличие радиоактивных элементов в живом веществе, как-то радия, калия, рубидия, вероятность изотопии железа, цинка, магния, кальция, серы, кремния и других (В. И. Вернадский) сообщает ему радиоактивные энергетические свойства и динамичность состояния, ибо живое вещество перманентно пронизывается волнами лучистой энергии (α , β , γ -лучи), источником которой служит радиоактивный распад химических элементов. 2) Коллоидное состояние живого вещества и преобладающее содержание в нем воды, вызывающей ионизацию растворимых соединений, электролитов и органических амфолитов, создает насыщение живого вещества положительными и отрицательными зарядами электрической энергии. 3) Некоторые соединения, заключающие в своем составе тяжелые металлы (железо, марганец, цинк, медь, свинец, олово), обладают так называемым олигодинамическим действием, которое обусловливается, повидимому

¹⁾ См. главу VII.

испусканием лучистой энергии (потoki электронов)¹⁾. 4) Несомненно, что лучистая энергия внешней среды, как то энергия солнца, ультрафиолетовые лучи, рентгеновские и ультра-рентгеновские лучи, и наконец, проникающие радиации, вроде космических γ -лучей поглощаются живым веществом и преформируются (преобразуются) им, влияя на ускорение биохимических реакций²⁾. 5) Наконец, в организмах встречаются сложные органические вещества, обладающие весьма сильным действием на функции собственного организма и еще более сильным действием на чужие организмы; это особого рода биокатализаторы, гормоны, витамины и авитамины, антигены, токсины и раз-ные иммунотела. Например, ничтожнейшая доза змеиного яда, попавшая в кровеносную систему, в чрезвычайно короткий срок убивает крупный организм, т. е. обнаруживает огромную дина-мическую потенцию.

5. Сущность биохимических превращений.

Биохимический процесс представляет собой течение последовательных превращений, испытываемых биоорганическим суб-стратом под влиянием биодинамических факторов. Наиболее характерным для биохимического процесса является его стреми-тельность и весьма значительная интенсивность реакций, совер-шающихся в условиях сравнительно невысокого биологического температурного интервала. Осуществление аналогичных реакций *in vitro* под влиянием обычных химических агентов потребовало бы более продолжительного времени и более высокой темпера-туры. Тогда как для разложения биоорганического соединения, например протеина, до аминокислот *in vitro* необходимо приме-нение нагревания, затрата энергии, — в условиях биохимического процесса подобного рода распад совершается не только без за-траты внешней энергии, но сопровождается, напротив, выде-лением энергии. Распад веществ в организме осуществляется при участии элементов воды, которые при этом присоединяются к образующимся продуктам распада; этого рода распад назы-вается гидролитическим распадом (распадом с присоединением элементов воды, или H-и OH ионов). Такого рода распаду под-лежат все типы сложных биоорганических соединений на первых стадиях, как-то: белки, липиды, сахараиды. На последующих ста-диях имеет место окислительный распад, иногда предшествуе-мый отщеплением водорода (дегидрирование) с возникновением неопредельных связей. Всякий гидролитический и окислительный распад продуцирует тепло, тогда как идущие всегда парал-лельно процессы синтеза, сопровождаемые ангидризацией, т. е. выделением элементов воды, расходуют на себя химическую энер-

¹⁾ А. Надсон и Г. Филиппов. Действие ультрафиолетовых лучей на развитие дрожжей и плесневых грибов, Вестник рентгенологии и радиологии Б, 425 (1927); А. Надсон. О действии металлов на бактерии, Доклады Ака-демии Наук СССР. (1932).

²⁾ Г. А. Надсон и Е. А. Штерн. О комбинированном действии металлов и рентгеновских лучей на дрожжи и бактерии; Доклады Академии Наук СССР (1931) 80, 87.

нию. Самое широкое и общее распространение этих двух процессов, гидролитического (распад) и гидросинтетического (синтез), осуществляемых в водноколлоидной среде, указывает на тот факт, что, во первых вода может испытывать в процессе гидролиза разложение на ионы водородные и гидроксильные, присоединяющиеся к продуктам гидролиза (гидрокластическое, водоразрывающее действие живого вещества); во-вторых, вода в процессе биоорганического синтеза способна синтезироваться из водорода и кислорода, отщепляющихся при воссоединении синтезируемых компонентов. *In vitro* аналогичные явления также имеют место, но для их осуществления нужна более высокая температура и наличие особых катализаторов (ускорителей).

Вполне возможно, что поддержание умеренной температуры, несмотря на интенсивно протекающие реакции в живом веществе обуславливается весьма частым перемежением распадов и синтезов, сообщающих биохимическому процессу как бы вибрацию (дрожание) весьма частых прерывистых колебаний, причем избытки образовавшегося тепла непрерывно и в момент его излучения снова расходуются на синтетические реакции. Термостатическое (характеризуемое постоянством температуры) состояние организма регулируется биохимическими процессами.

Целевое назначение биохимического процесса — это смена химических элементов биоорганического субстрата подобными же элементами, почерпаемыми из внешней среды, при неременном условии сохранения видоспецифичности элементарного (атомного) и молекулярного состава. Как это происходит, можно составить себе лишь гадательные предположения. Самообновление субстрата совершается несомненно частично; кроме того ■ субстрате необходимо допустить существование опорных структур, не подлежащих обновлению в течение всей жизни организма; иначе невозможно представить сохранение общего облика и видоспецифичности.

Неустойчивое построение живого вещества можно схематизировать следующим образом: опорные центры определяющие общие очертания структур, обладают высокой степенью ненасыщенности, при чем они являются носителями группировок способных избирательно, специфически фиксировать из окружающей среды только определенные элементы или определенные соединения и даже только соединения определенной конфигурации. Подобного рода образования допускаются как в гистологии, так и в иммунохимии. Так например, ■ печени и ■ селезенке предполагается наличие особых клеток, фиксирующих железо (сидероциты). В других органах и тканях, повидимому, существуют клетки, фиксирующие разные металлы: кальцициты (в костной ткани), купроциты, манганоциты, цинкоциты и т. д. В таких клетках функцию связывания определенного элемента или соединения несут особые биоорганические комплексы которые иногда обозначаются как рецепторы или гаптены. Развитие учения о рецепторах получило себе утверждение в области иммунологии, о чем будет сказано ниже.

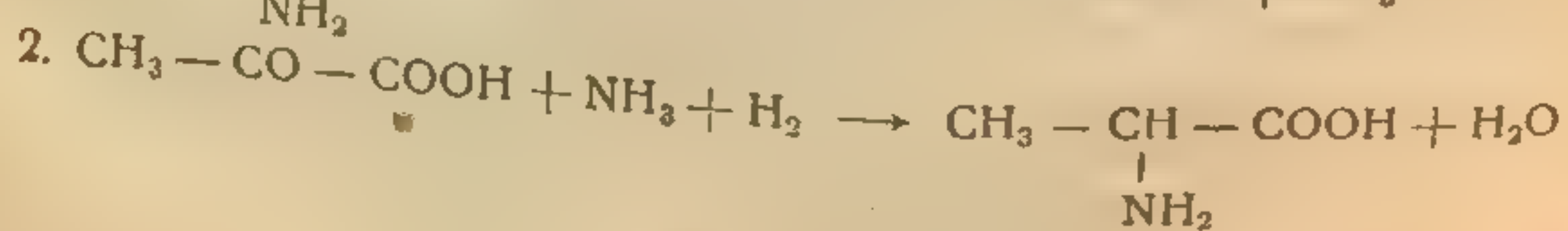
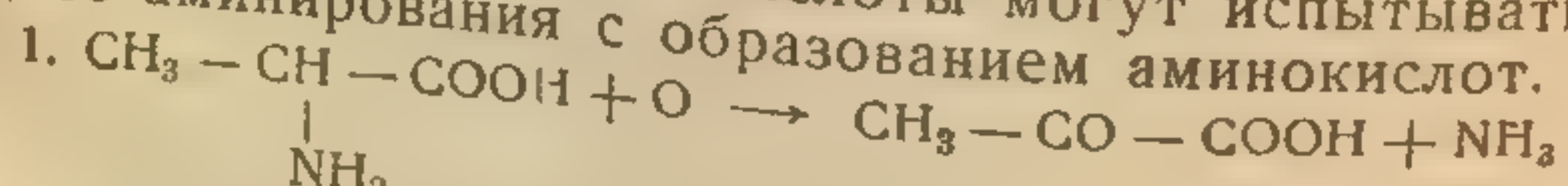
Процесс смены или ассимиляции представляется таким образом, что лабильное сочетание опорных центров с тем или иным

комплексом, например, аминокислотой и полипептидом, нарушается под влиянием гидролитического воздействия; отколовшийся комплекс испытывает дальнейшие превращения, а опорный центр переходит в состояние ненасыщенности и в силу этого стремится селективно вновь фиксировать комплекс аналогичного строения. Отторжение и новое фиксирование комплексов сообщает опорному центру особого рода вибрацию, определяющую интенсивность обмена.

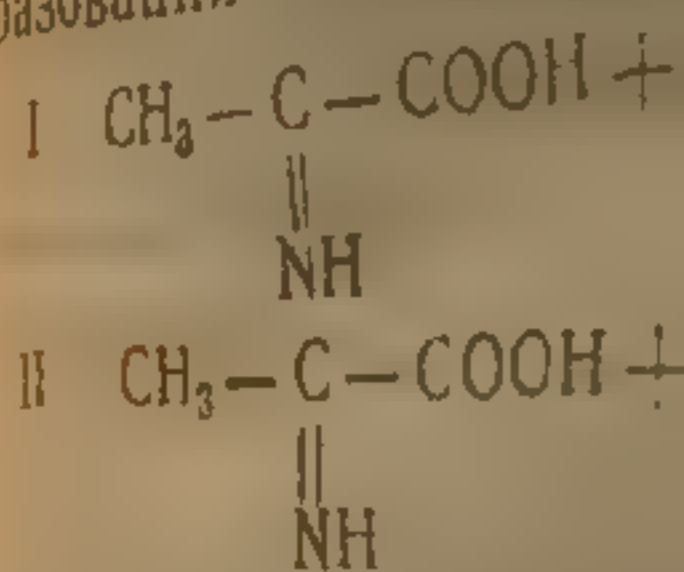
Еще одна особенность характерна для биохимического процесса,—это его спонтанность или самопроизвольность (самочинность). Биохимический процесс представляет собой длинную цепь реакций, последовательно возбуждаемых одна за другую при наличии инициального (запального) возбуждения. Взаимная обусловленность звеньев этой цепи реакций состоит в том, что продукты одной реакции возбуждают и катализируют (подготавливают) последующую стадию превращения или задерживают определенный ход распада или синтеза, сообщая ему новое направление. На разных стадиях, например, процесса освоения пищевого материала и претворения его в жизнедеятельный субстрат, помимо продуктов реакции, принимают участие многочисленные биокатализаторы, способствующие быстрейшему распаду одних веществ и созиданию других.

6. Равновесие между процессами распада и синтеза.

Для сохранения жизнеспособности организма необходимо достижение равновесия между процессами распада и синтеза, протекающими в живом веществе. Распаду подвергается не только освоенный пищевой материал, но и самое биоорганическое построение. С другой стороны, организм синтезирует не только автогенный (самовоспроизводимый) субстрат и некоторые продукты обмена, иногда получающие особое назначение, биологическое или физиологическое (пигменты или красители, гормоны). Суживая проблему обмена и объеме самообновления организма, мы можем установить теснейшее взаимоотношение между расщеплениями и синтезами на всех стадиях биохимического процесса. Это объясняется участием специфических энзимов, обладающих двусторонним действием на подчиненные им действующие вещества, которые они могут одновременно и разлагать и созидать из продуктов распада. При каких условиях это происходит в живом веществе, пока остается невыясненным для более сложных случаев, для простейших случаев, однако, приемлемы следующие представления. Например, аминокислоты под влиянием одного и того же энзима могут быть превращены в кето-кислоты путем окислительного дезаминирования с образованием аминокислот.



Таким образом, истинное (отнятие водорода) амидную иминокислоту состояние аминокислоты. А затем реакции идут са либо в сторону образования аминокислот



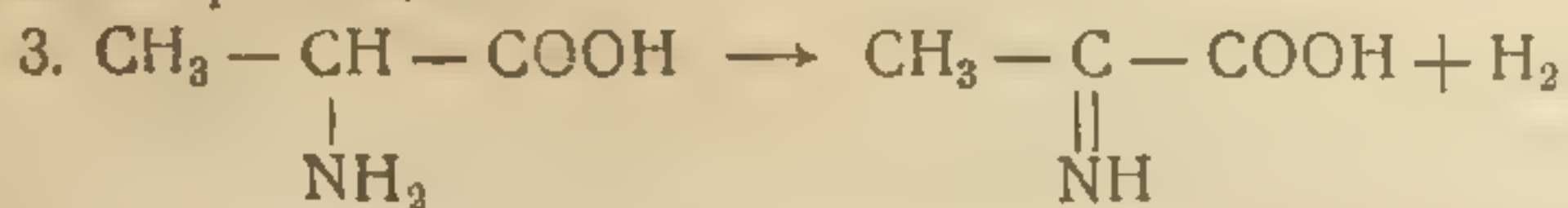
Посредством образ...
здается звено между пр...
тезы идут при восстано...
тельных, поэтому всяко...
обратимым, связано с д...
ных связей, сообщающ...
ненасыщенное состоя...
кислорода, пероксид...
(особо активного ат...
мере видно еще, что...
условное понятие, к...
и распад; при реакц...
нокислоты иминогру...
а именно вхождение...
рода и синтез аммиа...
(насыщение непреде...
(синтез), но само пр...
сопровождается расп...

7. Преобладают

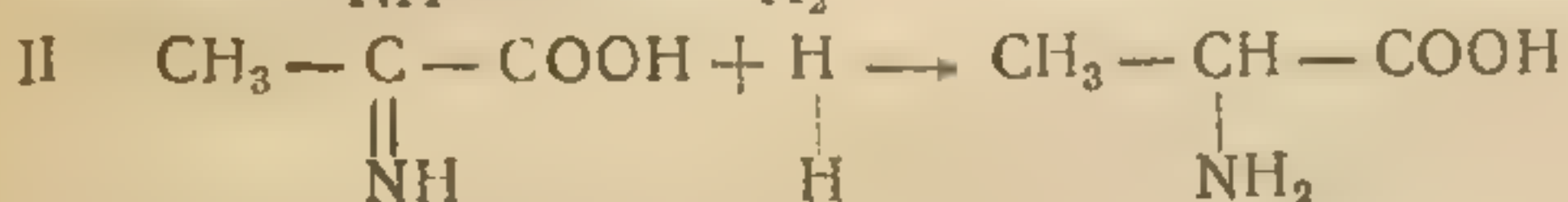
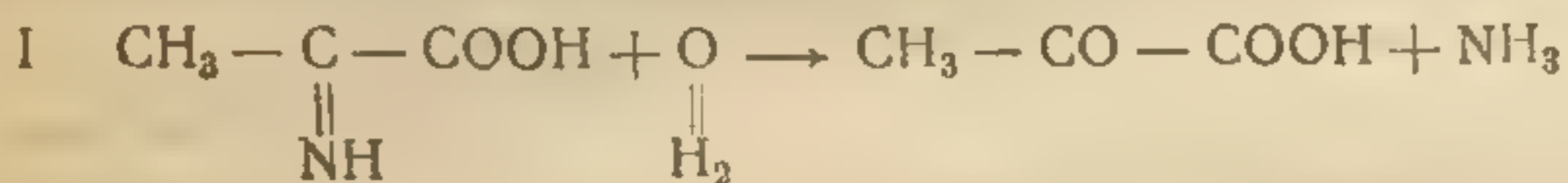
Среди биоорг...
построены организ...
глюциды (сахары), ли...
(жироподобные веще...

Газы плаватель...
образовавшийся, об...
Доклады Акаде...
кислоты в бис...

Судя по вышенаписанным равенствам, выражающим схематически итоги совершающихся реакций, при разложении аминокислоты, мы имеем окислительный, при синтезе аминокислоты — восстановительный процесс. Возникновение восстановительных условий может быть осуществимо при наличии следующей промежуточной реакции:



Таким образом, истинное назначение энзима — это дегидрирование (отнятие водородов) аминокислоты и превращение ее в непредельную иминокислоту; при этом возникает ненасыщенное состояние аминокислоты и как побочный продукт атомы водорода. А затем реакции идут самопроизвольно и двояком направлении, — либо и сторону образования кетокислоты, либо в сторону образования аминокислоты.



Посредством образования промежуточных соединений создается звено между продуктами синтеза и распада; нередко синтезы идут при восстановительных условиях, а распады при окислительных, поэтому всякое энзимдействие, поскольку оно является обратимым, связано с дегидрированием, с образованием непредельных связей, сообщающих субстрату, живому веществу или энзиму ненасыщенное состояние, и с образованием насцентного активного кислорода, пероксидов или ионов гидроксила и насцентного (особо активного атомного) водорода¹). На данном выше примере видно еще, что понятие синтеза и распада — совершенно условное понятие, ибо в обоих случаях имеют место и синтез и распад; при реакции I распад выражен в отторжении от иминокислоты иминогруппы, но в то же время имеет место синтез, а именно вхождение в состав иминокислоты кислорода и водорода и синтез аммиака; при реакции II имеет место гидрирование (насыщение непредельных связей водородом) иминокислоты (синтез), но само предшествующее образование иминокислоты сопровождается распадом аминокислоты с выделением водорода.

7. Преобладающее значение белковых веществ.

Среди биоорганических соединений, из которых построены организмы, преобладают количественно либо глюкоиды (сахары), либо протиды (белки), тогда как липидам (жироподобные вещества) принадлежит менее выдающееся место.

¹) Газы плавательного пузыря рыб обогащены до 90% по объему кислородом; были обнаружены особые железы, выделяющие свободный кислород, образовавшийся, по мнению В. И. Вернадского, за счет сгущенной углекислоты. Доклады Академии Наук СССР, 1931, 294. О поле устойчивости жидкой углекислоты в биосфере.

В растительном мире, в царстве зеленого живого вещества, одной из основных функций которого является усвоение углерода при помощи лучистой энергии солнца и претворение углекислоты в глюкоиды, значение сахаридов в процессах жизнедеятельности и в качестве материала для построения организма на первый взгляд кажется подавляющим при сравнении с находящимися в растениях протеиновыми веществами. В растениях мы встречаем большие накопления ими синтезированных моно-, ди-, три- и полисахаридов разного рода, сложные глюкоидные тела, вроде крахмала и инулина, и наконец, метаморфизированные тела — полисахариды, клетчатка, пентозаны, лигнины и т. п. Белковые вещества в растениях сосредоточены в органах и тканях с наиболее выраженной интенсивностью жизни. Большая часть организма растения состоит из отмерших, метаморфизированных образований, возникших из сахаридного материала; эти образования лишены тех свойств, которыми отличается живое вещество, и в них не протекают биохимические процессы. Поскольку растение является живым веществом, осуществляющим синтезы и распады, поскольку оно является носителем биодинамических факторов (причинностей), оно состоит из живой плазмы, содержащей белковые вещества. В то время как животный организм, построенный почти исключительно из протеинов и весьма бедный сахаристыми веществами, отличается весьма интенсивным жизнедеятельным обменом и рассеивает продукты обмена в окружающей среде, растительный организм только периодически (от времени до времени) и только в отдельных частях своих обнаруживает повышенную жизнедеятельность, причем почти все продукты обмена, преимущественно метаморфизированные продукты сахаридного синтеза, оставляет при себе, увеличивая свой вес и объем неживыми, балластными образованиями.

В животном организме подобные инертные части встречаются в более ограниченном количестве и состоят из метаморфизированных белковых тел, к каковым относятся, например, кератин (рог), коллаген (сухожилие), эластин (связки) и т. п. Сахаридные вещества, несмотря на свои весьма могущественные химические потенции, несмотря на множество изомерных, таутомерных и стереомерных модификаций, несмотря на наличие большого числа энзимов (энзимов) не могут воспроизвести проявлений живого вещества без участия азотистых белковых веществ.

Белковые вещества животных и, в особенности, растительные белки содержат в своем составе, как неперенный компонент, сахаридные комплексы, например в глютеине хряща имеется пентоза, в нуклеопротеидах рибоза, гексоза, рибо-и ксило-дезоза; в составе многих протеинов находится глюкозамин, составляющий как бы переход между сахаридом и аминокислотами. Содержание сахаридов в различных белках в %, по данным Тилльманса и Филиппи, следующий: миозин — 0,36 — 0,89; желток куриного яйца — 6,5; белок куриного яйца — 5,1; глобулин гороха — 1,8; глютеин — 1,8; легумен — 5,0; глицинин — 5,1. Существуют глюкопротеины (в оболочке сепии), которые на половину состоят из глюкозамина. По Шмидебергу, глюкозамин в белковых веществах находится в виде особого гиалоидного комплекса, состоящего

части глицерина, 2
альбумин) или из 2
Белковые вещества пред
более динамическую часть ж
необходимым для понимания
Как было установлено
нов) состоянии веществ
системы, обладающие специ
дробления вещества). Буд
лоидной водной сферы, бел
глубокие изменения в физи
отношениях. Препаративно
тиды), с которыми как раз
изучении белков вне орг
смесью многочисленных
перегруппировки и агрег
Эти протеиновые смешения
в зависимости от места их
и глобулины крови, орга
различных растений и т
в аморфном виде; ино
(ненастоящих) своего род
пленного семени, гемоглоб
альбумины яиц и т. д.
свойством набухания и
посторонние примеси,
на внешнюю кристалли
шениях как коллоиды

8. Ангидры

Протиды могут об
органических неводны
ческих кислотах; прибо
ного состояния. Абсол
водные желатину. Абсол
желатину, а пропионо
зеина. Овальбумин ве
ряется на холоде в 96
в ледяной уксусной к
ное набухание в мура
по прибавлению неbol
исходит растворение к
вая и молочная кис
Прибавление фено
в уксусной кис

из 2 частиц глюкозамина, 2 частиц гексозы и уксусной кислоты (овальбумин) или из 2 частиц глюкозамина, 2 частиц гексозы и 1 частицы фруктозы (фибрин).

Белковые вещества представляют собой главнейшую и наиболее динамическую часть жизнедеятельного субстрата, и потому более обстоятельное знакомство с белковыми веществами является необходимым для понимания жизненного процесса.

Как было установлено выше (см. Физическая химия протеинов) белковые вещества в нативном (естественном, живом) состоянии представляют собою гидрофильные коллоидные системы, обладающие специфическими дисперсностями (степенями дробления вещества). Будучи изолированы и лишены своей коллоидной водной сферы, белковые тела испытывают, повидимому, глубокие изменения в физическом, химическом и биологическом отношениях. Препаративно денатурированные белковые тела (протиды), с которыми как раз чаще всего приходится иметь дело при изучении белков вне организма, всегда являются сложнейшей смесью многочисленных простейших протеинов с продуктами перегруппировки и агрегации, а также частичного разложения. Эти протеиновые смешения, носящие определенные наименования в зависимости от места их нахождения (казеин молока, альбумины и глобулины крови, органов, яиц и т. д., белковые тела семян различных растений и т. д.), получают по большей части в аморфном виде; иногда же удается их добыть в виде (ненастоящих) своего рода кристаллов, например, эдестин из конопляного семени, гемоглобин из крови лошади и других животных, альбумины яиц и т. д. Эти протеиновые кристаллы обладают свойством набухания и прочно удерживают не только воду, но и посторонние примеси, ими адсорбируемые, т. е. они, несмотря на внешнюю кристаллическую форму, ведут себя во многих отношениях как коллоиды¹⁾.

8. Ангидридное растворение белков.

Протиды могут образовать истинные растворы в некоторых органических неводных растворителях, как, например, в алифатических кислотах; прибавление воды вызывает появление коллоидного состояния. Абсолютная муравьиная кислота растворяет безводные желатину и казеин; уксусная кислота растворяет только желатину, а пропионовая не растворяет ни желатины, ни казеина. Овальбумин ведет себя подобно казеину. Эдестин растворяется на холоде в 96% муравьиной кислоте и при нагревании в ледяной уксусной кислоте. Фибрин испытывает весьма сильное набухание в муравьиной кислоте, но не растворяется в ней; по прибавлении небольшого количества пиридина однако происходит растворение фибрина в муравьиной кислоте. Пирувиновая и молочная кислоты легко растворяют казеин и желатину. Прибавление фенола или анилина вызывает растворимость казеина в уксусной кислоте; 0,5 г казеина растворяются в 5 см³ уксусной

¹⁾ R. Zsigmondy и E. Spear. Chemie der Kolloide; L. V. Heilbrunn. Kolloide Chemie der Protoplasma. Berlin, 1928.

кислоты, содержащей 2,5 г фенола или 2,5 см³ анилина. Таким же образом влияет прибавление аланина к уксусной кислоте. Ангидридные растворы протеинов совершенно лишены коллоидных свойств, например, желатиновые растворы не желеют, при кипячении ангидридных (неводных) растворов протеины не коагулируют; даже при высокой концентрации ангидридные растворы оптически пусты; протеины утрачивают способность вращения плоскости поляризации, мицеллы протеинов не образуют в ангидридных растворах свойственной им в водных растворах полярностью и диссимметрией строения. Ангидридные растворы протеинов не показывают специфических реакций осаждения ионами тяжелых металлов (Fe, Cr, Pb), а также не дают осадков с кислотами трихлороуксусной и пикриновой и с таннином; повидимому, все эти свойства обусловлены присутствием воды, изменяющей первичные свойства молекулы белка. Казеин, растворенный в молочной или пирувиновой кислоте, не осаждается избытком спирта или ацетона.

Растворы протеинов в муравьиной кислоте дают в присутствии HCl цветные реакции; казеин окрашивается в лиловый цвет при температуре кипящей водяной бани; овальбумин дает фиолетовое окрашивание, глютеин — буро-фиолетовое, и т. п. (J. Loiseleur)¹⁾.

9. Определение понятия белка.

Согласно W. Pauli аффинитет белкового вещества к воде должен чрезвычайно сильно изменяться при переходе не ионизированного протеина в ионизированное состояние. Набухание ионизированных белковых гелей (или белковых зелей) гораздо выше, чем для изоэлектрического белка. W. Pauli считает, что аффинитет белкового иона к воде значительно больше аффинитета белковой молекулы. Однако эти различия в связывании воды белком могут быть объяснены осмотическими явлениями и ионизацией белка (J. Loeb). Определенную зависимость между гидратацией белка и ионизацией белка установить возможно было бы посредством: 1) измерения гидратационных объемов изоэлектрического белка и ионизированного белка, определяя величину не растворяющего пространства; 2) измерением изменений гидратационных сил, определяя изменение объема общей системы (белок плюс вода) при ионизировании и при энтионизировании; 3) измерением изменения гидратационной энергии, определяя теплоту ионизирования и энтионизирования (H. Weber и D. Nachmannsohn)²⁾.

„Нерастворяющим пространством“ Polanyi³⁾ называет то пространство в водосодержащей коллоидной системе, в котором

¹⁾ Bull. Soc. chim. biol., XIV, № 7, 1088 (1932).

²⁾ Biochem. Zeitschr. 204, 215 (1929); H. Weber. Die Hydratation de Eiweisskörper und die Bjerrumsche Zwitterionentheorie; Kruyt и Lier, Kolloid chem. Beilhefte 28, 407 (1929); Kolloid. Zeit. 31, 338 (1922); Lloyd и Phillips Transac. Faraday Soc. 29, 132 (1933).

³⁾ Biochem. Zeitschr. 104, 237 (1920).

не может быть растворен прибавленный кристаллоид. Нерастворяющее пространство позволяет судить о степени гидратации коллоида, если взятый кристаллоид является совершенно индифферентным по отношению к коллоиду, не реагирует с ним химически, не растворяется в нем и не адсорбируется. Выяснилось, что величина нерастворяющего пространства совершенно не зависит от степени ионизации протеина; она составляет для 1 г альбумина 1 куб. см, для 1 грамма глобулина — 1,3 куб. см.

Протеины по их аффинитету к воде ведут себя подобно аминокислотам. Водопоглощение протеиновых систем объясняется чисто осмотически и обуславливается аффинитетом белковых частиц друг к другу (тиксотропия Freundlich'a¹⁾); вследствие этого аффинитета происходит образование структур, возникновение мицелл и текучей эластичности белковых растворов (Freundlich).

В животном мире наблюдаются обратимые морфологические явления, которые вызваны ориентацией и дезориентацией кристаллитов в мицеллах. Осевые ниточки псевдоподий состоят из ориентированных кристаллитов, тогда как в протоплазме кристаллиты не ориентированы (Ambron).

В составе живого вещества, в составе живых тканей организма протеинам принадлежит господствующее значение. Еще Энгельсом установлено, что жизнь — это форма существования белковых тел, что благодаря белкам осуществляется постоянный обмен веществ с окружающей организм внешней природой. „Повсюду, где встречается жизнь, она связана с белковым телом; повсюду, где встречается белковое тело, не находящееся в процессе разложения, мы находим явления жизни“. „Белок — самое непостоянное из известных нам соединений углерода. Он распадается, лишь только он теряет способность выполнять свойственные ему функции, которые мы называем жизнью, и эта неспособность наступает раньше или позже в силу его природы“ (Ф. Энгельс). На базисе современных научных сведений о белке, белок можно рассматривать, во всяком случае, как систему из разнообразных элементарных белковых субстанций или сложных органических комплексов и воды. Реально в составе живого вещества белковые субстанции нежизнеспособны без наличия воды; они жизнеспособны только как коллоидные водоемкие системы. Но мало того, биогенные функции эта коллоидная белковая система приобретает только в том случае, когда белок энзимирован, т. е. если в белковой системе сочетаны органические комплексы не только с молекулами воды, но и с энзимоорганическими комплексами, являющимися особого рода производными элементарных органических комплексов белковых субстанций.

Белковая система построена по следующему типу:

(n органических комплексов + n энзимоорганических комплексов + N молекул воды + m органических ионов + i неорганических ионов).

Все эти компоненты системы весьма лабильны и находятся в особом сверхдинамическом равновесии. Следует, однако,

¹⁾ Freundlich. Kapillarchemie.

различать три формы существования белка в водоемкой системе: 1) относительно безводная форма; система: [белковая субстанция + вода нерастворяющегося пространства]; 2) коллоидная форма; система: [белковая субстанция + вода нерастворяющегося пространства + вода набухания]; 3) генуинная форма; система: [белковая субстанция + вода нерастворяющегося пространства + вода набухания + энзимная субстанция].

Как белковая субстанция, так и энзимная субстанция, являющаяся каким-то энзимерным видоизменением белковой субстанции, вне указанных выше систем реально в природе не существуют или существуют абстрактно как вещи в себе. Для создания реального белка нужно участие воды, преобразующей белок в себе (безводный белок) в систему белок плюс вода, имеющую реальное существование. Для создания живого, нативного, генуинного белка помимо других, еще не выявленных, условий, необходимо энзимирование белковой субстанции, т. е. перманентное преобразование белковой субстанции или ее отдельных компонентов в специфические, энзимерные с отдельными белковыми комплексами энзимные субстанции, проявляющие свое действие в водно-коллоидной среде.

Удовлетворение второго требования, предъявляемого Ф. Энгельсом¹⁾ к белку, как носителю жизнедеятельных проявлений, а именно, требования осуществлять в процессе своего существования движение противоположностей, — и при том не в форме прерывистого колебания, а в форме одновременного сосуществования их — можно видеть в том, что в белке имеет место непрерывное превращение составных частей, — одни из них испытывают распад, другие воссоздаются из компонентов распада. То, что у других веществ является причиной их гибели, является у белка основным условием существования. Лишь только в белковом теле как в естественной (нативной) системе прекращается непрерывное превращение составных частей, оно само перестает существовать, испытывает необратимое разложение и умирает.

Форма существования нативного белкового тела как системы и как носителя жизни, заключается прежде всего в том, что эта система в каждое мгновение является и сама собою и в то же время в каждое новое мгновение совершенно другою. Если жизнь представляет собою самопроизвольно совершающийся самоотчинный процесс, присущий и врожденный носителю жизни белку, то белок следует рассматривать не только как полидинамический процесс. Конкретно, на основании данных, которыми обладает в настоящее время белковая химия, можно представить себе белковую субстанцию, как ассоциацию множества элементарных органических протопротеиновых комплексов, протеолов или протеонов, которые слагаются в более крупные образования, мицеллы. Белок как система, т. е. в коллоидизированном водном оформлении, в состоянии энзимной мобилизации, — это есть процесс перегруппировок внутри протеинов, процесс осцилляции текущих связей, процесс пересочетания компонентов мицелл,

¹⁾ К. Маркс и Ф. Энгельс. Сочинения; том 14, стр. 363.

процесс распада цепочечных строений и процессов же рода строения, ам-икалов, цвиттерионов, ам-ствования белка как поли-вершаются гидратации и ок-циклизации, редукции и ок-сопровожденные химиче-делением воды, десмолиз-и десмосинтез, т. е. ссе-образования протеиновых-комплексы, энзимировани-энзимов и т. д.

Наиболее существен в процессе самопроизв-белка как процесса в с-ние наличия свободных-ностью взаимных сочета-образных форм белков-пептидов и полипептид-липептидов, а также ци-спиралей, полипептидн-и агрегаций этих ассо-цессе все эти построе-тывать ежемгновенный-бодных иминоацилов-способных ежемгнове-комбинации, мы може-ние о том, что пони-вершающимся проце-

Если правильно-растворах белка на-не взирая на водную-место не гидролитич-ковой субстанции, не-тидно или полицикл-строение может бы-ацилы, которые явля-

Десмолитический-НО —

Десмолитический-на цвиттерионы:

¹⁾ Chemico Ita

процесс распада цепочечных, кольчатых, спиральных и клубковидных строений и процесс одновременного воспроизведения подобного же рода строений из простейших органических радикалов, цвиттерионов, амфолитов и циклов. В процессе существования белка как полидинамической водоемкой системы совершаются гидратации и дегидратации, гидрирования и дегидрирования, редукции и окисления, диссоциации и ассоциации, циклизации и раскрытия циклов, гидролитические расщепления, сопровождаемые химическим связыванием воды, и синтеза с выделением воды, десмолиз, т. е. разрыв связей без участия воды, и десмосинтез, т. е. сцепления частей без участия воды, преобразования протеиновых или иного рода комплексов в энзимо-комплексы, энзимирование и распад, активация и инактивация энзимов и т. д.

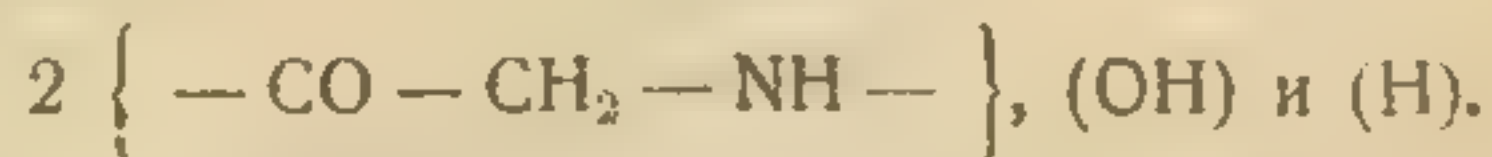
Наиболее существенным в понимании белка как системы в процессе самопроизвольного кругового превращения или белка как процесса в системе превращений, является допущение наличия свободных радикалов, которые обладают способностью взаимных сочетаний и обуславливают построения разнообразных форм белковой субстанции, первичных структур пептидов и полипептидных цепочек, циклопептидов и циклополипептидов, а также циклопептидных цепочек, полипептидных спиралей, полипептидных клубков, циклопептидных ассоциатов и агрегаций этих ассоциатов. Считая в нативной системе-процессе все эти построения лабильными, т. е. способными испытывать ежемгновенный распад, частичный или полный, до свободных иминоацилов или свободных цвиттерионов, диполей, способных ежемгновенно слагаться в иные, все новые и новые комбинации, мы можем дать некоторое отдаленное представление о том, что понимал Ф. Энгельс под „самопроизвольно совершающимся процессом, присущим носителю жизни — белку“.

Если правильно указание de Vato ¹⁾, что в коллоидных растворах белка находится от 80 до 90% цвиттерионов, то, не взирая на водную гидролизующую среду, должна иметь место не гидролитическая, а десмолитическая диссоциация белковой субстанции, независимо, будет ли она построена полипептидно или полициклопептидно; и в первом и во втором случае строение может быть почти нацело диссоциировано на иминоацилы, которые являются цвиттерионами или диполями.

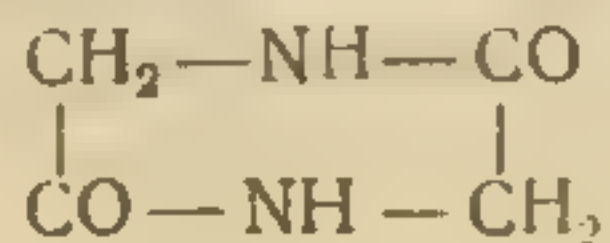
Десмолитический распад дипептида



на цвиттерионы:



Десмолитический распад циклопептида



на цвиттерионы:



¹⁾ Chemico Italiano, 1933.

Цвиттерионное состояние белка напоминает крайне напряженное обратимое эластическое состояние, при котором разведенные десмолитической диссоциацией строения стремятся возвратиться к первоначальному недиссоциированному строению, или стремятся к ассоциации в первоначальные, им близкие, добные или слегка варьируемые строения. Повидимому, интенсивность жизнедеятельности тесно связана со степенью цвиттерионизации белка. Цвиттерионы могут захватываться белковую систему-процесс и из внешней среды, создавая условия возростания белковой массы и порождения соответствующих структур; но цвиттерионы могут также и покидать белковую систему-процесс. То и другое совершается непрерывно, ибо организм и носитель жизни, нативный белок не могут существовать без общения с внешней средой, не переставая быть нативными. Испытывая цвиттерионный обмен, белок стремится воспроизвести определенное свойственное ему специфическое, своеобразное строение, но это стремление никогда не осуществляется до конца; всегда остается какая-то, хотя бы весьма минимальная, неполнота воспроизведения, и эти дефекты воспроизведения влекут за собою дезординацию (нарушение ординарного, обычного хода) жизненного процесса в процессе жизни. Белковая система-процесс обладает стадийностью, и так как начало этой стадийности лежит за пределами индивидуального существования, т. е. определяется и до и после индивидуума, то каждый белок является не только системой-процессом, но системой-процессом-стадией. Понятие стадийности белка отнюдь не предполагает представления об эволюции какого-либо совершенства, но только указывает что белок у различных организмов, видов и индивидов, должен обладать и на самом деле обладает, различным строением, различным структурным оформлением и различными функциями, а также указывает на то, что белок у одного и того же организма, вида и индивида в зависимости от филогенетических и возрастных соотношений обнаруживает существенные изменения в своем строении и в своих биодинамических проявлениях.

10. Денатурация белков.

Белковые вещества, находящиеся в коллоидных растворах, испытывают изменение своих физических и химических свойств под влиянием самых разнообразных воздействий, как то: нагревания ¹⁾, света ²⁾, механического сотрясения, звуковых волн, под влиянием кислот, щелочей, спирта, химических соединений; эти изменения называют денатурацией белка.

Согласно Wu ³⁾ растворимый белок обладает компактной структурой, состоящей из гибких открытых цепей полипептидного типа, удерживаемых друг с другом силами притяжения

¹⁾ M. Spiegel-Adolf. Biochem. Zeit., **170**, 126 (1926).

²⁾ M. Spiegel-Adolf. Biochem. Zeit., **186**, 181 (1927); **197**, 197 (1928); **204**, 14 (1929). Strahlentherapie **29**, 367 (1928).

³⁾ Hsien Wu. Chem. Zentralbl. 1930, II, 929; 1932, II, 228; Chines. Journ. Physiol. **5**, 301, 309, 321 (1931); там же **1**, 19 (1927). Journ. Phys. Chem. **35**, 144 (1931).

(побочными валентностями) полярных групп. Сила, которая удерживает между собою различные части в отдельной протеиновой молекуле, является в то же время той силой, которая удерживает в сцеплении друг с другом разные молекулы в отдельном кристалле. Различие между мономолекулярным кристаллом протеина и обыкновенным кристаллом состоит в том, что первичная валентная цепь связывает все атомы в кристалле протеина, но ее не существует в обыкновенном кристалле. При денатурации, которая не сопровождается коагуляцией, происходит дезорганизация (дезориентация) структуры. При коагуляции молекулы разъединяются друг от друга и перемешиваются в беспорядке. Гипотеза Wu однако не принимает во внимание доказанной обратимости коагуляции, вследствие чего нужно исключить какие-либо существенные изменения в белковой молекуле. Денатурация зачастую вовсе не сопровождается изменением в молекулярном весе или какими-либо химическими изменениями, в частности изменением констант ионизации кислотных и основных групп.

Wu¹⁾ различает двоякого рода альтерацию (изменение) белка: 1) собственно денатурацию (искажение) и 2) коагуляцию (свертывание). Денатурация, наступающая при действии кислот и щелочей или при нагревании изоионного протеина, характеризуется увеличением числа свободных NH_2 -и COOH -групп, вследствие частичного гидролитического расщепления протеина. По большей части это необратимый процесс. При коагуляции, напротив, имеет место уменьшение числа свободных NH_2 и COOH -групп; это явление ангидризации (образование циклов), конденсации (уплотнение) или полимеризации (нагромождение) первичных белковых агрегаций, вследствие нейтрализации скрытых валентностей (Suterland).

Коагулированные белки утрачивают растворимость в кислотах и щелочах, тогда как денатурированные белки обладают большей растворимостью в кислотах и щелочах по сравнению с нативными белками. Кислоты и щелочи превращают эти белки в метапротеины, растворимые в кислотах и щелочах, но нерастворимые в воде, не содержащей электролитов.

Кипячение электронейтральной суспензии метапротеина превращает его в нерастворимый продукт. По Hardy, а также согласно Chick и Martin²⁾, тепловая коагуляция белка складывается из двух процессов: 1) химической альтерации белка; 2) агглютинации (склеивания) частиц альтерированного белка. Денатурация белка представляет собою химическое взаимодействие между белком и водою; в отсутствии воды, например, при нагревании обезвоженного белка при температуре до 120° явления денатурации не наблюдается.

При денатурации белок утрачивает свойства гидрофильного

¹⁾ Journ. Phys. 24, 158 (1899).

²⁾ Там же 40, 404 (1910); 45, 61, 261 (1912); Kolloidchem. Beihefte 5, 49 (1913); E. Fremd и Lustig. О химизме коагуляции белка. Biochem. Zeit. 167, 355 (1926); C. Herd. Действие нагревания на протеины муки. Cereal Chem. 8, 22 (1931); W. Lewis. Кристаллизация, денатурация и флокуляция протеинов; Chem. Rev. 8, 163 (1931).

коллоида, лишаясь своей гидратной оболочки, и становится гидрофобным, менее стабилизированным. Например, раствор нативного альбумина коагулирует (свертывается) от прибавления 2 грамм $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ к 1 литру, а после тепловой денатурации белковый раствор коагулирует уже при наличии только 0,05 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в литре (В. Лепешкин)¹⁾. Глобулины, нерастворимые в воде, но растворимые в растворе солей, благодаря образованию комплексного соединения глобулина с солями, после денатурации перестают растворяться в солевых растворах, т. е. утрачивают способность соединения с солями. Если сывороточный или яичный альбумин посредством электролиза совершенно освободить от электролитов, то эти альбумины независимо от их разбавления в водном растворе при нагревании свертываются, коагулируют, т. е. выделяются в виде нерастворимого в воде сгустка, коагеля. Нерастворимый в воде коагель, однако, способен растворяться в весьма разбавленных водных растворах щелочей, кислот и солей. Если щелочной раствор коагулированного серумальбумина нейтрализовать, то выпадения белка не происходит, ибо содержащиеся в растворе соли удерживают белок в растворе. Однако и после электролиза растворимость белка в воде сохраняется. После обработки щелочью и после электролиза термически коагулированный белок или термобелок (тепlobелок) превращается снова в растворимый нативный белок, который способен снова коагулировать, и осаждается аммонсульфатом; он показывает слабо кислую реакцию, оптическое вращение и электропроводность, тождественно с нативным белком; он идентично с последним относится к золям золота и мастикса. Идентичность ревертированного (обращенного) белка с нативным доказана серологически; термосыворотка (коктоксерум), т. е. сыворотка, подвергнутая нагреванию, дает антитермосыворотку, не преципитирующую нор-сыворотку, но преципитирующую термосыворотку; ревертированный (обращенный) термобелок дает анти-сыворотку, преципитирующую нор-сыворотку и не реагирующую с термосывороткой (Obermayer и Pick). Таким образом была доказана обратимость тепловой коагуляции белка при химической его обработке. Willheim²⁾ показал также обратимость термобелка при обработке его солями. Коротко прокипяченный денативированный альбумин после растворения его в разбавленной HCl приобретает свойства нативного белка (Michaelis и Rona) и способен снова коагулировать при изоэлектрической точке; даже после кипячения в течение 15 минут имеет место реверсия, но при более продолжительном кипячении коагуляция становится необратимой, наступает не денативизация, а денатурация. По наблюдению Schmidt, Wells и Lewis'a, термокоагулят в организме переходит в нат-белок.

Hardy и Pauli полагают, что при коагуляции белка имеет место выделение из него воды, или ангидризация при образовании или внутренней соли или циклопептида:



¹⁾ Kolloid. Zeitschr. 31, 342 (1922).
²⁾ Biochem. Zeit. 180, 231 (1927).

При действии щелочей на ангидризованный белок происходит в нативный белок. Тепловая коагуляция есть гидратация, обратимая. Коагуляция белков также обратимый процесс. Однако, коагуляция белков с помощью облучения или т. е. сопровождается менее глубоким гидролизом. Было бы целесообразно коагуляцию необратимую — денатурацию. Различные белки, испытывают далеко не того серумальбуминами. Альбумин, испытывает менее гидратированный. Псевдоглобулин в от коагуляции и щелочной водорастворимым. При 6 недель серумальбумин обработки щелочью снова водорастворим. Однако овалбумин денатурации. Присоединение на серумальбумин белка посредством раствором щелочной. Электролиз мин при хранении под влиянием лучей альбумина возвращает лучей радия. Торсионным следом оно достигается соли. В отличие не могут быть переставки щелочью. К аналогично лучистому Kanzo и Nakajima из соей, нашланным и денатурации.

¹⁾ Mona Spiegel
²⁾ Biochem. der Elektrolyse
³⁾ Biochem. Zeit.
⁴⁾ Biochem.

При действии щелочи, кислоты или соли коагулированный или ангидрированный белок (коа-протеин) испытывает обратное превращение в нативный, или в гидратированный белок (нат-протеин). Тепловая коагуляция есть только ангидризация, а реверсия есть гидратация; процесс тепловой коагуляции может стать обратимым.

Коагуляция белковых растворов спиртом представляет собою также обратимый процесс, вполне идентичный с тепловой коагуляцией. Однако, коагуляция белка, вызванная ультрафиолетовым облучением или радиоактивным облучением, необратима, т. е. сопровождается распадом белковой молекулы, более или менее глубоким гидролизом¹⁾.

Было бы целесообразно различать коагуляцию обратимую и коагуляцию необратимую, и первую обозначать денативацией, а вторую—денатурацией белка.

Различные белки, подвергнутые одинаковым воздействиям, испытывают далеко не одинаковые изменения. Реверсию нагретого серумальбумина не удастся воспроизвести с другими белками. Альбумин, испытавший тепловую денатурацию, является менее гидратированным, чем генуинный (Sørensen и Jürgensen²⁾). Псевдоглобулин в отличие от серумальбумина после тепловой коагуляции и щелочной обработки только частично становится водорастворимым. При нахождении в 88% спирте в течение 6 недель серумальбумин становится водонерастворимым, но после обработки щелочью и после электролиза он приобретает снова водорастворимость и свои первоначальные свойства. Однако овальбумин не испытывает реверсии после спиртовой денатурации. Присутствие нейтральных солей при спиртовом воздействии на серумальбумин препятствует реверсии растворимого белка посредством обработки спиртового коагулята раствором щелочи.

Электролизированный и толуолизированный серумальбумин при хранении при 0° утрачивает способность коагулироваться под влиянием лучей радия. Прибавление крайне малого количества аммиака к свежеелектролизированному раствору серумальбумина возвращает ему способность коагуляции при действии лучей радия. Торможение радиевой коагуляции обуславливается наличием следов свободной кислоты или аммиака или щелочи; оно достигается также высокой концентрацией нейтральной соли. В отличие от тепловых коагулятов лучистые коагуляты не могут быть переведены в растворимое состояние после обработки щелочью. Коагулят серумальбумина, получаемый при действии безэлектролитного раствора перекиси водорода, ведет себя аналогично лучистому коагуляту. (A Fernau и M. Spiegel-Adolf³⁾).

Kenzo и Nakajima⁴⁾, исследуя денатурацию казеина и глицина из сои, нашли следующие отличия между неденатурированным и денатурированным белками:

¹⁾ Mona Spiegel-Adolf. *Naturwissenschaften* **15**, 799 (1927); W. Pauli. *Kolloidchemie der Eiweisskörper*, 1920; W. Pauli. *Eiweisskörper und Kolloide*; 1926.

²⁾ *Biochem. Zeit.* **31**, 397 (1911).

³⁾ *Biochem. Zeit.* **204**, 14 (1929).

⁴⁾ *Biochem. Journ.* **26**, 162 (1932).

1) Денатурированные белки (денат-белки) менее растворимы в кислотах, особенно при более низкой концентрации кислоты (уксусной, муравьиной, щавелевой, малоновой, лимонной).

2) Денат-белки имеют в кислом и щелочном растворах более высокие показатели лучепреломления.

3) Денат-белки более богаты свободными NH_2 - и COOH -группами.

4) Для появления мути (наивысшего поверхностного натяжения) в щелочном растворе денат-протеина нужно прибавление меньшего количества кислоты, чем для нат-протеина.

5) У денат-белков изоэлектрическая точка сдвинута в кислую или в щелочную область. При денатурации серумальбумина происходит смещение изоэлектрической точки в щелочную область; нативный альбумин имеет p_H 4,7, а денат-альбумин p_H 5,4; следовательно, имеет место связывание карбоксилов.

6) Денат-глобин не дает реакции с раствором нитропруссидного натра, указывающей на наличие лабильных HS - или $-\text{S}-\text{S}-$ групп (Meldrum и Dixon)¹⁾. Количество этих групп в денат-белках уменьшено, т. е. они как-то фиксированы²⁾.

7) Вязкость щелочных и кислых растворов денат-белков более высокая, чем у нат-белков.

8) При расщеплении с HCl денат-белки образуют менее аммиака, чем нормальные белки; при денатурации имеет место более прочная фиксация амидных групп. 5% HCl отщепляет от денат-белка большее количество свободных аминокрупп, чем от нат-белков.

9) Денат-белки труднее перевариваются пепсином и трипсином по сравнению с нат-белками.

10) При денатурации белка происходит иногда разрушение серусодержащего комплекса глутатионового типа и выделение свободного сероводорода.

Денатурация протеина представляет собою процесс необратимый. Серумальбумин, лишенный электролитов, после теплового воздействия ревертируется под влиянием щелочи (Michaelis и Rona³⁾, Spiegel-Adolf⁴⁾). Кислотная альтерация гемоглобина обратима (Anson и Mirsky⁵⁾). Но никогда не удается ревертировать полностью весь альтерированный белок; некоторая часть его остается необратимой, денатурируется. Здесь ли о создается равновесная система между альтерированным и нативным белками (Anson и Mirsky), либо часть денат-протеина служит защитным коллоидом для нативного белка, предохраняя ее от альтерации (N. Meldrum⁶⁾).

¹⁾ Bull. soc. chim. Biol. 14, 278 (1932).

²⁾ Нитропруссидат дает положительную реакцию с креатином и с ацетоном и не реагирует с цистином, реагируя с цистеином и глутатионом. Реакция более отчетливо получается в присутствии ацетата цинка (A. Giroud и H. Billiard).

³⁾ Biochem. Zeit. 29, 494 (1910).

⁴⁾ Там же, 170, 126 (1926); 252, 37 (1932).

⁵⁾ Journ. gen. Physiol. 15, 341 (1934); 13, 121, 469 (1930).

⁶⁾ Biochem. Journ. 25, 1498 (1931).

Т. Табокого и К. 1932
которые испытывают оро
вом кипячения и замор
После кипячения в во
меньше серы, чем натура
Денат-оризенин имеет
оризенин, а именно: замор
натуральный—60°, 55°. По
ются, и при том неравно
линии в 190 минут наблю
денат-оризенинов к нату
кипяченном оризенине н
замораживании: амидног
лизина—меньше¹⁾.

Обработка глицинина
перегретым паром, газо
в содержании фосфора
держание фосфора в гли
и после замораживания
после действия перегрет
зина (179). Содержание
вания немного увеличив
ствия перегретого пар
бензина (75). В препара
бензином, содержание
тельно с натуральным
держит гуминового азо
вместо 8,25%: лизина
Под влиянием де
пункт глицинина, а
и/100 Na_2CO_3 , и/10—Н

Препарат	Раствор
Натуральный	
Кипяченый	
Замороженный	
Перегретый паром	
Газолиновый	
Бензиновый	
Белковые вещества	
например, из тканей	
для собор. вещества	
верженные воздеи	
ческих агентов.	

¹⁾ Т. Табо
of proteins

Т. Tadokoro и К. Yoshimura ¹⁾ исследовали ближе изменения, которые испытывает оризенин (протеин из риса) при одночасовом кипячении и замораживании.

После кипячения в воде оризенин содержал меньше золы, меньше серы, чем натуральный; после замораживания и оттаивания оризенин становится богаче золой и серой.

Денат-оризенин имеет большее удельное вращение, чем нат-оризенин, а именно: замороженный — 90° , 82° ; кипяченный — 86° , 50° ; натуральный — 60° , 55° . После инсоляции эти показатели смещаются, и при том неравномерно; при продолжительности инсоляции в 190 минут наблюдается приближение удельных вращений денат-оризенинов к натуральному. Содержание amino-азота в кипяченном оризенине несколько выше; оно не изменяется при замораживании; амидного азота больше в денат-оризенине, но лизина — меньше ¹⁾.

Обработка глицинина из сои кипячением, замораживанием, перегретым паром, газOLIном, бензином, вызывает изменения в содержании фосфора и серы, и также золы. Процентное содержание фосфора в глициине уменьшается после кипячения и после замораживания (59 и 67 вместо 100) и увеличивается после действия перегретого пара (159) и после действия бензина (179). Содержание серы после кипячения или замораживания немного увеличивается (107 и 104), уменьшается от действия перегретого пара (82), после газOLIна (86) и после бензина (75). В препаратах, обработанных перегретым паром или бензином, содержание amino-азота увеличено на 30% сравнительно с натуральным глицинином. Перегретый глицинин содержит гуминового азота 1,98% вместо 1,54%; гистидина 11,32% — вместо 8,25%; лизина 5,57% вместо 7,04%.

Под влиянием денатурации изменяется изоэлектрический пункт глицинина, а также его растворимость в $n/500$ NaHO, $n/100$ Na₂CO₃, $n/10$ — HCl, n — уксусной кислоте и n — NaCl.

ТАБЛИЦА 21.
Растворимость глицинина в процентах.

Препарат глицинина	$n/500$ NaHO	$n/100$ Na ₂ CO ₃	$n/10$ HCl	n уксусная к-та	n NaCl
Натуральный	16,71	93,36	95,73	93,35	32,06
Кипяченный	4,56	9,34	5,69	15,12	5,69
Замороженный	22,57	97,72	37,43	78,17	28,76
Перегретый паром	9,04	4,52	3,01	9,59	6,03
Газолиновый	2,94	4,70	4,12	6,24	4,12
Бензиновый	—	8,93	2,99	9,53	5,98

Белковые вещества, особенно взятые в сыром состоянии, например, из ткани только что убитого животного, представляют собой весьма быстро изменяющиеся вещества, легко подверженные воздействию не только бактерий, не только химических агентов, но и физических. Изменения белков в скоро-

¹⁾ Т. Tadokoro и К. Yoshimura. The chemical studies on the denaturation of proteins; Journ. Fac. Agric., Tokio, 25, 117 (1928); 25, 133 (1928).

портящихся белковых продуктах может идти в двух направлениях: либо в сторону распада, разложения (особенно под влиянием микроорганизмов), либо в сторону уплотнения (свертывание, ороговение), что имеет место при воздействии физических факторов, особенно высоких температур. Промышленное использование белков становится возможным только при применении способов предохранения белков от разложения, к которому они весьма склонны, при применении способов устранения разрушительных влияний, способов консервации.

Что касается проблемы предохранения белка от вторичного уплотнения, делающего белок менее усвояемым, понижающим его пищевую ценность во много раз, то на это в промышленности обращено было пока мало внимания, ибо производственный процесс в первую очередь в пищевой промышленности ориентируется на сохранение количества и менее на сохранение качества исходного пищевого сырья. А вопрос качества здесь однако имеет гораздо большее значение, чем в какой-либо другой отрасли производства. Влияние различных физических и химических факторов, имеющих место в технологических процессах обработки белкового пищевого сырья на пищевую полноценность пищевого продукта, например в консервном производстве, требует не только тщательного изучения свойств сырья, т. е. подробного анализа входящих в его состав белков, но и исследования влияния на эти белки производственных физических и химических факторов, т. е. требует опять-таки подробного анализа свойств и состава белков в готовой продукции.

До последнего времени господствовало твердое убеждение в необратимости превращений белков, подвергшихся воздействию высокой температуры (100°) или слабых концентраций кислот или щелочей. Если свертывание белков (коагуляция), сопровождаемое утратой растворимости в воде и в солевых растворах, и связано с безвозвратной потерей какого-то естественного строения белка, обуславливающего его пищевую полноценность, с потерей каких-то лабильных группировок, весьма существенных для характеристики пищевого белкового вещества, как наиболее близкого по составу к белкам живого организма, — то важнейшей задачей исследователя в области переработки и предохранения пищевого материала является исследование производственных процессов, избегающих коагуляции белков. Если, напротив, как это выясняется за последнее время, коагуляция белка при известных условиях может быть обратимой, то задачи рационализации белковой пищевой промышленности несколько меняются; раз коагуляция допустима, поскольку это будет обратимая коагуляция, то производственный процесс должен перестроиться таким образом в смысле температурной обработки белков, чтобы белки не испытывали денатурации, т. е. деструктивных изменений в сторону гидролиза или в сторону ангидридного уплотнения. Мало того, рационально дозированные температуры, вызывая обратимую коагуляцию, создают условия стабилизации белка. Коагуляцию можно рассматривать в этом смысле как разновидность консервации, ибо коагулированные

II. Элементарный состав

Между данными элементарным составом, в количествах отдельных аминокислот, наблюдается расщепление на 70%, но нет оснований сильно уклоняться от уже известных аминокислот, и в аминокислотах отсутствует кислорода, оксиаминокислот, связей не дает в протеинах. С. Rimini обусловлен неполным даже при высушивании кислого веса. Полимеризация при 100° в водной среде происходит от вод

белки менее восприимчивы к внешним воздействиям. Исследование белка на нативную стабильность всегда должно быть двойным, в самом сырьевом ресурсе и в готовой продукции. Если в готовой продукции находится белок, обладающий нативными свойствами сырьевого белка, то такая пищевая продукция и тот технологический процесс, который дает подобную продукцию, должны считаться вполне удовлетворяющими истинным задачам пищевой промышленности, создающей не только количественные но и качественные ценности.

Технологический процесс и пищевой промышленности больше чем где-либо, должен ориентироваться на качество, т. е. качество должно определять детали и общий ход процесса технологической обработки. Это основное требование далеко не осуществляется при планировании новых предприятий в пищевой промышленности, особенно имея в виду господствующее значение белков.

Проблема коагуляции и денатурации белков имеет не только большое теоретическое значение, но и еще большее значение практическое, особенно и консервном деле, в мясной промышленности, в рыбной промышленности, в мукомольной и хлебопекарной промышленности и т. д. Шаг за шагом, следя за движением технологического процесса, должен идти анализ на качество, на нативную стабильность белка, химический анализ белкового состава; и всякое звено процесса, нарушающее нативную стабильность белка, должно быть исключено и заменено другим, его не нарушающим.

11. Элементарный состав и молекулярный вес протеинов.

Между данными элементарного анализа протеинов и их элементарным составом, вычисленным на основании определения количеств отдельных аминокислот, образующихся при гидролизе протеина, наблюдается значительное несоответствие. Правда, продукты расщепления белков выяснены не полностью, и лишь на 70%, но нет основания полагать, что неизвестные аминокислоты сильно уклоняются по своему элементарному составу от уже известных аминокислот. А между тем в протеине имеется избыток кислорода, характер связи которого и молекуле белка неизвестен, и в аминокислотной смеси гидролизата этот избыток кислорода отсутствует. Нахождение в составе протеинов глюкозидов, оксиаминокислот, поликарбоновых аминокислот и уреидных связей не дает полного объяснения избытка кислорода в протеинах. С. Rimington¹⁾ считает, что избыток кислорода обусловлен неполным обезвоживанием протеина, который удерживает некоторую часть воды в виде коллоидносвязанной воды даже при высушивании протеина в вакууме при 100° до постоянного веса. Полипептиды, построенные из одинаковых аминокислот, обладают свойствами коллоидов и прочно удерживают воду при 100° в вакууме²⁾. Избыточный кислород протеина, происходящий от воды, может быть вычислен при сопоставлении

¹⁾ Transactions of the Faraday Society, 26, 699 (1930).

²⁾ E. Abderhalden и J. Heumann. Zeit. physiol. Chem. 205, 271 (1932).

элементарного состава протеина, высушенного до постоянного веса, с элементарным составом суммы компонентов аминокислотной гидролизатной смеси при допущении близости элементарного состава неизвестных еще компонентов с уже известными.

Приводимая ниже таблица элементарного состава эдестина поясняет ближе характер расчетов.

ТАБЛИЦА 22.

Элементарный состав эдестина, вычисленный на основании элементарного состава аминокислот.

Аминокислоты	Их содержание в эдестине в %	Процентное содержание в них				
		C	H	N	O	S
Аммиак	2,28	—	0,40	1,88	—	—
Глицин	3,80	1,22	0,15	0,71	0,81	—
Аланин	3,60	1,45	0,20	0,57	0,65	—
Валин	6,20	3,18	0,48	0,74	0,85	—
Лейцин	14,50	7,96	1,22	1,55	1,77	—
Аспарагиновая	4,50	1,62	0,10	0,47	1,08	—
Глутаминовая	14,50	5,92	0,50	1,38	3,15	—
Цистин	2,40	0,72	0,08	0,28	0,32	0,64
Серин	0,33	0,11	0,02	0,04	0,10	—
Аргинин	15,80	6,53	1,10	5,10	1,45	—
Лизин	3,90	1,92	0,32	0,75	0,43	—
Гистидин	4,00	1,86	0,18	1,08	0,41	—
Пролин	1,70	0,89	0,10	0,41	0,24	—
Фенилаланин	2,40	1,57	0,13	0,20	0,23	—
Тирозин	2,10	1,25	0,11	0,16	0,37	—
Оксипролин	2,00	0,92	0,11	0,21	0,40	—
Сумма	84,01	37,12	5,20	15,53	12,35	0,64
Пересчет на содержание углерода равное 51,28%	100	51,28	7,19	21,45	17,06	0,88
Эмпирический элементарный состав	100	51,28	6,85	18,80	22,19	0,88
Разность	—	0	— 0,34	— 2,65	+ 5,13	0

В таблице 22 элементарный эмпирический состав получен посредством элементарного анализа протеина, высушенного до постоянного веса; кроме того приведен элементарный состав протеина, вычисленный по составу аминокислотных остатков после гидролиза протеина. Неизвестные компоненты приняты как одинаковые по составу с известными компонентами. Аминокислотный элементарный состав перечислен на весь углерод или отнесен ко всему азоту, найденному из анализа.

В протеинах, высушенных при 100° в вакууме до постоянного веса, может находиться от 2,2 до 8,14% прочно удерживаемой воды, влияющей на элементарный состав. В случае серумальбумина нужно еще иметь в виду высокое содержание глюкоидов.

Эдестин
Элементарный состав эмпирический
Вычисленный по аминокислотам
составу, отнесенному к азоту
Разность

Желатина
Элементарный состав эмпирический
Вычисленный по аминокислотам
составу, отнесенному к азоту
Разность

Лактальбумин
Элементарный состав эмпирический
Вычисленный по аминокислотам
составу, отнесенному к азоту
Разность

Глиадин
Элементарный состав эмпирический
Вычисленный по аминокислотам
составу, отнесенному к азоту
Разность

Серумальбумин
Элементарный состав эмпирический
Вычисленный по аминокислотам
составу, отнесенному к азоту
Разность

Зенин
Элементарный состав эмпирический
Вычисленный по аминокислотам
составу, отнесенному к азоту
Разность

Фибриноген
Элементарный состав эмпирический
Вычисленный по аминокислотам
составу, отнесенному к азоту
Разность

(C. Rimington)¹⁾. В
в фиксированной
²⁾ Biochem.

ТАБЛИЦА 23.
Элементарный состав протеинов.

Название протеина	C	H	N	S	O
Э д е с т и н					
Элементарный состав эмпирический	51,28	6,85	18,80	0,88	22,19
Вычисленный по аминокислотному составу, отнесенному к азоту . . .	44,93	6,29	18,80	0,88	14,95
Разность .	+ 6,15	+ 0,56	0	0	+ 7,24
Ж е л а т и н а					
Элементарный состав эмпирический	50,01	6,83	17,99	0,54	24,63
Вычисленный по аминокислотному составу, отнесенному к азоту . . .	46,08	6,07	17,99	0	19,79
Разность .	+ 3,93	+ 0,76	0	+ 0,54	+ 4,84
Л а к т а л ь б у м и н					
Элементарный состав эмпирический	52,19	7,18	15,77	1,73	21,13
Вычисленный по аминокислотному составу, отнесенному к азоту . . .	49,98	6,52	15,77	0,59	18,33
Разность .	+ 2,21	+ 0,66	0	+ 1,14	+ 4,80
Г л и а д и н					
Элементарный состав эмпирический	52,72	6,86	17,66	1,03	21,73
Вычисленный по аминокислотному составу, отнесенному к азоту . . .	47,68	6,33	17,66	0,63	18,66
Разность .	+ 5,04	+ 0,53	0	+ 0,40	+ 3,07
С е р у м а л ь б у м и н					
Элементарный состав эмпирический	52,93	7,05	15,89	1,82	22,31
Вычисленный по аминокислотному составу, отнесенному к азоту . . .	50,23	6,81	15,89	0,94	14,24
Разность .	+ 2,70	+ 0,24	0	+ 0,88	+ 0,14
З е и н					
Элементарный состав эмпирический	53,23	7,26	16,13	0,60	20,78
Вычисленный по аминокислотному составу, отнесенному к азоту . . .	53,28	7,02	16,13	0	18,58
Разность	- 0,05	+ 0,24	0	+ 0,60	+ 2,20
Ф и б р о и н					
Элементарный состав эмпирический	48,38	6,42	19,57	0	26,63
Вычисленный по аминокислотному составу, отнесенному к азоту . . .	48,41	5,96	19,57	—	23,18
Разность	- 0,03	+ 0,46	0	—	+ 3,45

(C. Rimington)¹⁾. Всякий протеин заключает в себе $n \cdot \text{H}_2\text{O}$ в фиксированной форме, и, следовательно, анализ истинного.

¹⁾ Biochem. Journ., 23, 430 (1929).

С другой стороны, криоскопические определения Кона и Конанта в смеси фенола с хлористым кальцием дали для желатин, зеина, казеина, глиаина весьма высокие показания, а именно свыше 10 000.

Определение скорости диффузии крезольного раствора желатин в крезоле приводит также к весьма высоким величинам молекулярного веса желатин (Герцог и Кон). По отношению к глутину удалось выяснить, что при нагревании в водном растворе он испытывает обратимые превращения, а именно, сначала дезагрегацию (распад на крупные комплексы), затем реакгрегацию (обратное соединение крупных комплексов). По данным В. Оствальда, Куна и Беме, молекулярный вес глутин, определяемый при температуре кипения воды эбулиоскопически, равен 900. При комнатной температуре молекулярно-агрегатный вес находится в пределах от 30 000 до 40 000.

Кон, Гендри и Прентис дают весьма высокие показания для молекулярного веса, а именно, следующие: желатин 10 300; глиадин 20 700; эдестин 29 000; фибрин 42 000; гемоглобин 50 000; казеин 192 000; фикоциан 160 000; фикоэритрин 208 000; гемоцианин 4 930 000.

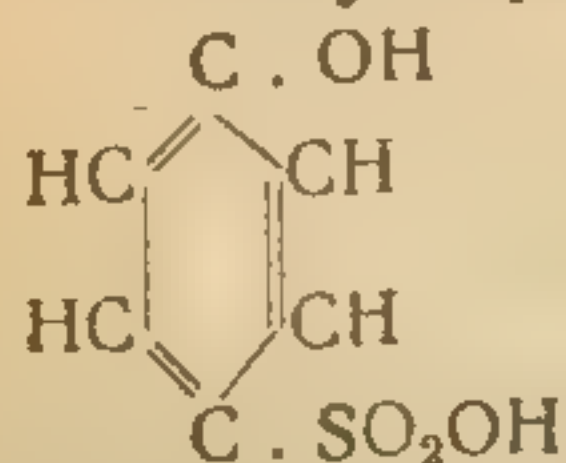
Сведберг на основании определения скорости седиментации при ультрацентрифугировании солевого раствора казеина обнаружил, что казеин представляет собой смесь белковых тел с различными молекулярными весами, от 75 000 до 100 000. Если казеин растворить в буферном растворе солей при 40°, то главная масса казеина, труднее седиментируемая, имеет молекулярный вес 188 000, а более тяжелые, легко седиментируемые части имеют молекулярный вес в 370 000.

Нативные белковые тела обладают небольшим молекулярным весом; увеличение его до чрезвычайных размеров, достигающих например до сотен тысяч единиц, является признаком денатурации, сопровождаемой агрегацией первичной белковой частицы (протеона). Вычисление молекулярного веса белковых веществ возможно при посредстве определения диэлектрической поляризации белка.

12. Качественные реакции на протеины.

Для химической характеристики белковых веществ существуют многочисленные качественные реакции.

1) Осаждение кислотами (хлопкование). Применяются следующие кислоты: азотная, уксусная, трихлороуксусная, пара- и мета-сульфосалициловая.



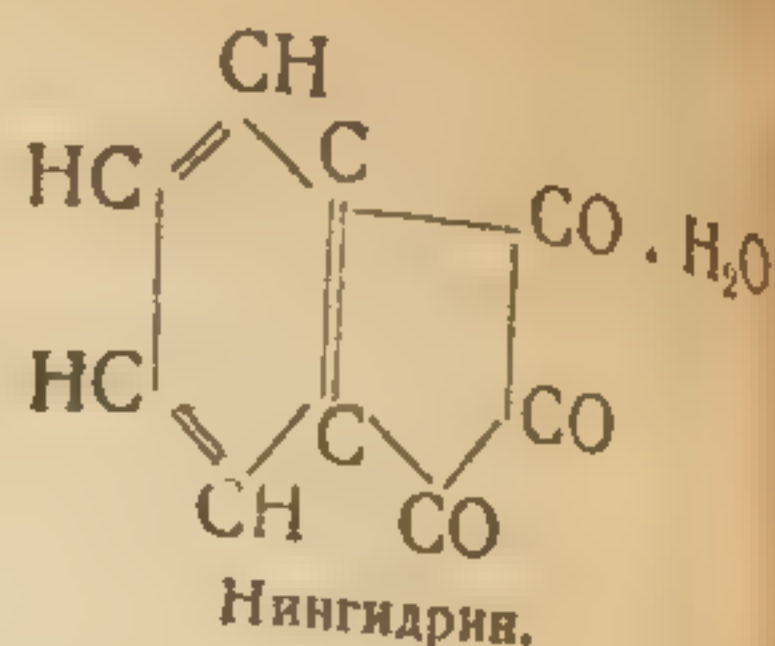
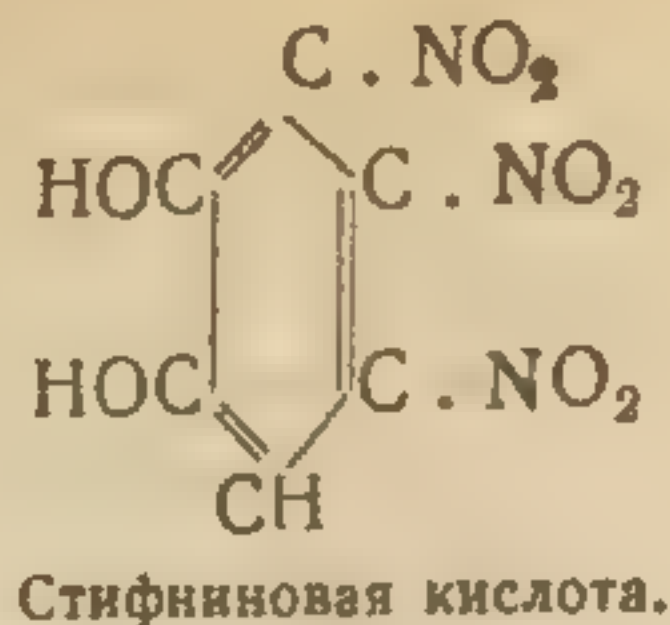
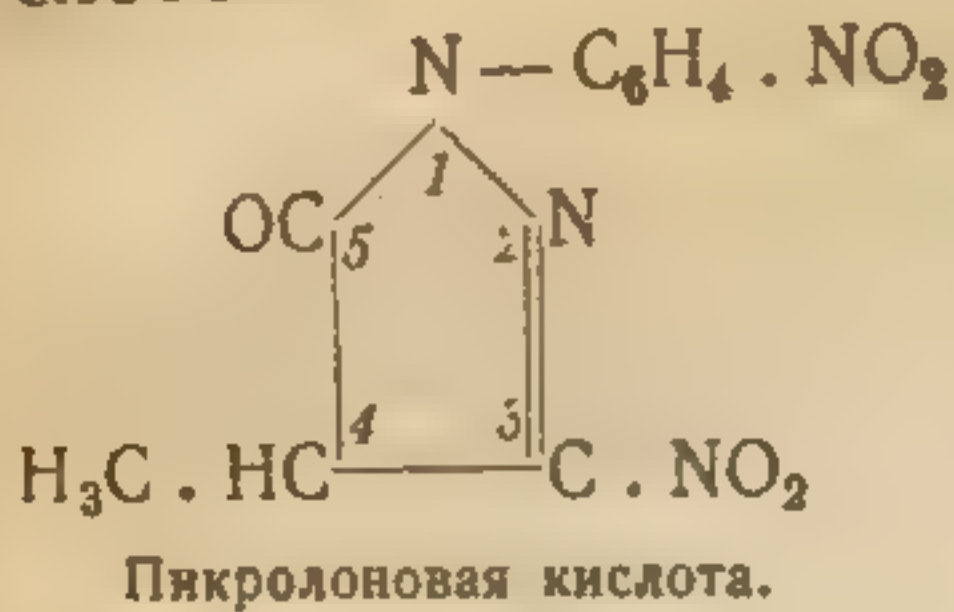
p-сульфосалициловая кислота.

2) Выщелачивание солями: сернокислым аммонием (аммонсульфатом), сернокислым магнием, поваренной солью.

3) Осаждение солями тяжелых металлов: цинка, свинца, железа, ртути.

4) Осаждение алкалоидными реактивами: фосфовольфрамовой, кремне-вольфрамовой, молибденовой кислотой, иодистым калием плюс иодистый висмут, иодистым калием

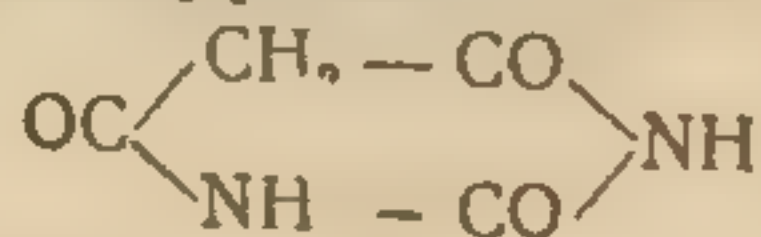
плюс иодистая ртуть, таннином плюс уксусная кислота, 1-нитро-фенил-4-метил-3-нитро-5-пиразолоном, или пикролоновой кислотой.



5) Осаждение так наз. кислотами: пикриновой, пикраминовой, стифниновой (тринитрокатехин). Реактив Эшбаха представляет собою раствор 1,0 г пикриновой кислоты и 2 г лимонной кислоты в 100 куб. см воды.

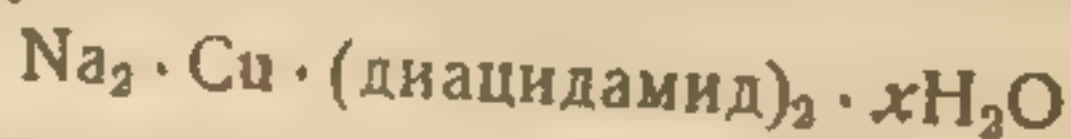
6) Реакции на свободную аминогруппу: трикетогидринденгидрат (нингидрин, реактив Ruhemann'a).

7) Биуретовая реакция: указывает наличие группировки $\text{H}_2\text{N} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH}_2$ (амида аллофановой кислоты) или кислотных амидов барбитурового типа:

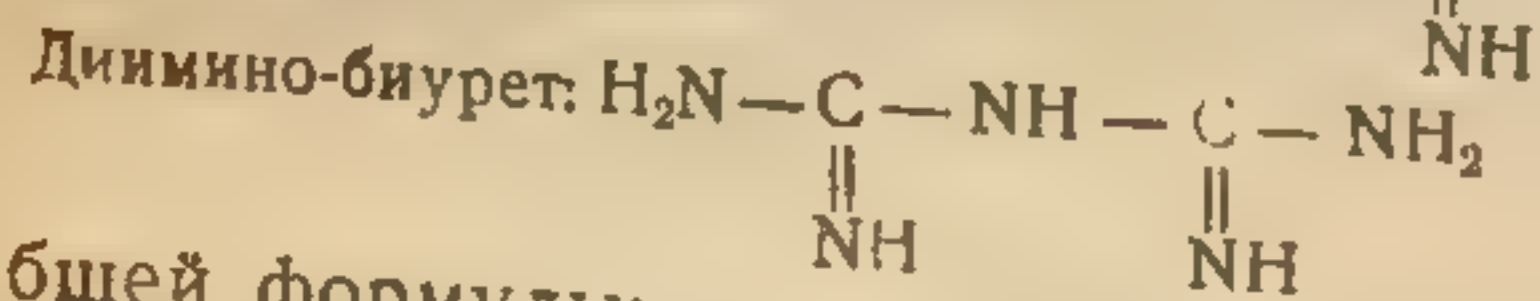
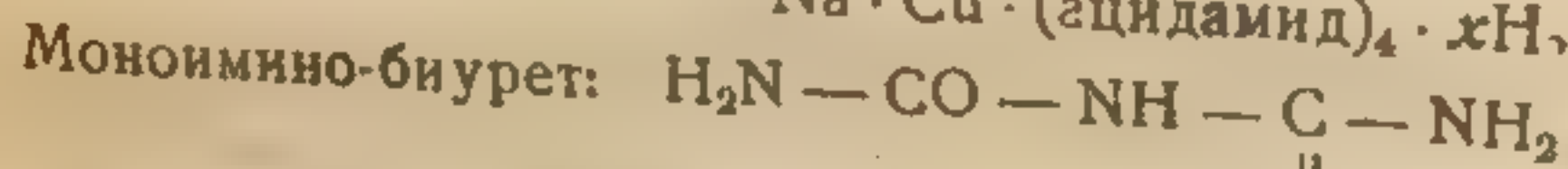


Биуретовая реакция обнаружена Шиффом, впервые на амидах аминокислот, образующих комплексные соединения типа $\text{Cu} \cdot (\text{аминоацид})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Кроме биуретовых солей этого типа существуют диацетидамидные комплексы:



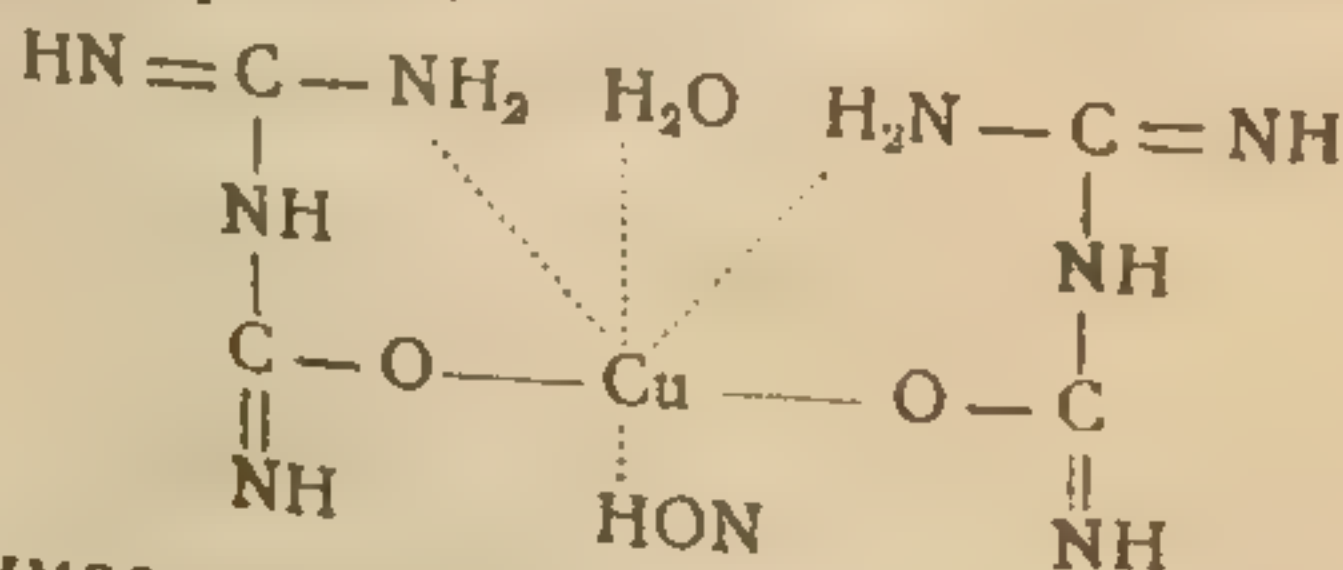
и ацидамидные комплексы:



общей формулы:



Биуретовая соль иминобиурета, согласно Rising и Johnson'y¹⁾ имеет следующее строение:



γ -амино- β -оксимасляная кислота дает биуретовую реакцию, а продукт ее ангидризации, δ -окси- α -пирролидон, биуретовой реакции не показывает.

¹⁾ Journ. Biol. Chem. 99, 757 (1933).

8) Милонская реакция
группы и оксинидольной
Интенсивность реакции
кислотной среде выражается

Тирозин
Триптофан

9) Ксантопротеиновая
кольца (фенилаланин, тирозин)
10) Индоловые реакции
(Адамкевича): $\text{HOC} \cdot \text{COOH}$
кислота;

b) с диметилсульфатом
c) бромная: с бромной
d) с фурфуралем и кон
e) с бензальдегидом и
f) с *p*-диметиламинобенз
или NaNO_2 (реакция Роде)
g) с формальдегидом и
h) с формальдегидом и
i) специфическая реак
фенолы: раствор 1,2-нитро
(реактив на кобальт) с ти
дает красное окрашивани
k) реакция Kotake на
триптофан, прибавляют
раствор иода в иодисто
тучивается избыток иод
товую окраску с зелено
в амиловый спирт и по

11) Диазо-реакция
с диазобензолсульфоки
Фенольная группа т
нитрирования тирозина
12) Реакции Сак
гистидин) на гуанидин
вином образуется след

13) Аргинин с диа
может быть использов

¹⁾ E. Ghigli. Gazz. Ch.
²⁾ Ber. 66, 435 (1933)
³⁾ Zeit. 1026 (1932) physiol.
8*

8) Милоновская реакция указывает на присутствие фенольной группы и оксииндольной группы (тирозин и окси-триптофан). Интенсивность реакций на тирозин и триптофан в кислой и аммиачной среде выражаются в следующих пропорциях:

	В кислой	В аммиачной
Тирозин	1	9
Триптофан	3	45

9) Ксантопротеиновая: на нитрогруппу в бензольном кольце (фенилаланин, тирозин) и в индольном кольце (триптофан).

10) Индоловые реакции: на триптофан: а) глиоксильная (Адамкевича): $\text{HOC} \cdot \text{COOH} + \text{ледяная уксусная} + \text{конц. серная кислота}$;

б) с диметилсульфатом (Эдельбаха): $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{NaHO}$,

с) бромная: с бромной водой синее окрашивание,

д) с фурфуралем и концентрированной H_2SO_4 ,

е) с бензальдегидом и H_2SO_4 и FeCl_3 (Рейхль),

ф) с *p*-диметиламинобензальдегидом в присутствии HCl и H_2O_2 или NaNO_2 (реакция Роде)¹⁾,

г) с формальдегидом и HNO_2 (Воазенé),

h) с формальдегидом и HCl (15%) (Комм и Берингер),

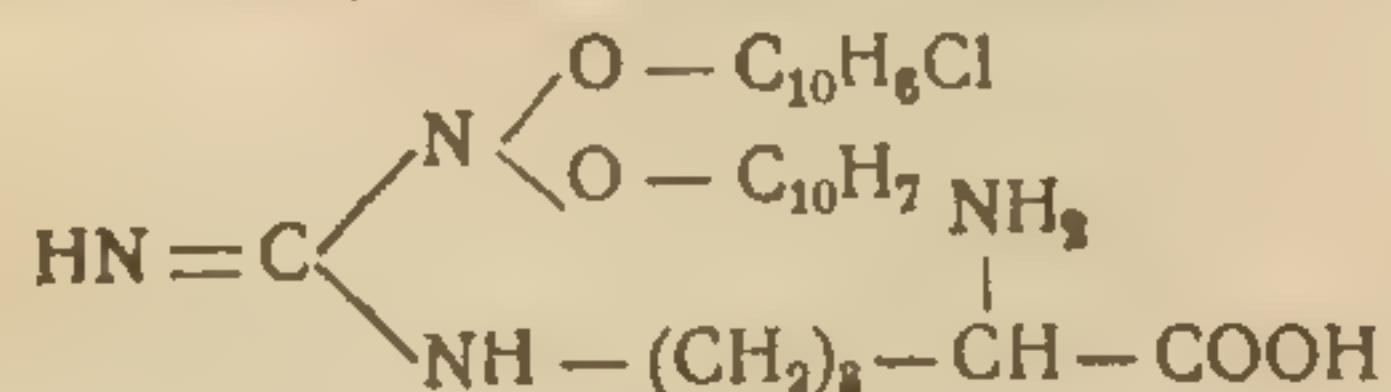
и) специфическая реакция на тирозин и паразамещенные фенолы: раствор 1,2-нитрозо-нафта в ледяной уксусной кислоте (реактив на кобальт) с тирозином и крепкой азотной кислотой дает красное окрашивание (O. Gerngross, K. Voss, H. Herzfeld)²⁾;

к) реакция Kotake на триптофан: к раствору, содержащему триптофан, прибавляют несколько капель разбавленной HCl и раствор иода в иодистом кали, и затем кипятят; при этом улетучивается избыток иода, и раствор приобретает красно-фиолетовую окраску с зеленой флуоресценцией; краситель переходит в амиловый спирт и показывает спектр поглощения между D и E.

11) Д и а з о-реакция: на имидазоловое кольцо (гистидин) с диазобензолсульфокислотой: $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=N—SO}_2\text{OH}$ (Эрлих).

Фенольная группа тирозина также дает эту реакцию; после нитрирования тирозина она негативна.

12) Реакции Сакагухи с β -нафтолом и HClO (аргинин и гистидин) на гуанидиновую и на имидазоловую группы С аргинином образуется следующее производное:



13) Аргинин с диацетилом дает цветную реакцию, которая может быть использована для колориметрического определения (Lang³⁾).

¹⁾ E. Ghigli. Gazz. Chim. Ital., **63**, 411 (1933).

²⁾ Ber. **66**, 435 (1933).

³⁾ Zeit. physiol. Chem., **208**, 273 (1932); A. Roche. Bull. Soc. Chim. biol. **14**, 1026 (1932).

116

Для того, чтобы
например, взято
(сыворотку бар
(например, кро
реактивом, пар
белок, являясь
действует на ни
мальных свойст
(ядоподобное в
образование от
лика приобрета
чески настроен
образуя с ним
действия. Сы
генуинный (ест
т. е. вещество
тело или возбу
готовленного
in vitro (в стек
ждения в ней
преципити
подготовленно
который был

и Биохем. Ж.

перидон и диацетонамин или β -аминоизопропилацетон (H. Dudley)¹⁾.

В тех случаях, когда белковое тело нерастворимо в воде, оно переводится в раствор посредством кислоты или щелочи, подвергается гидролизу и после удаления гидролизующих реактивов испытывается цветными реакциями на наличие аминокислот.

13. Биологические реакции.

Все вышеприведенные реакции указывают либо на наличие коллоидного состояния белка, либо на присутствие в нем определенных химических комплексов, как-то: оксиальдегида и оксикетона (сахаридного), карбоксила, α -аминогруппы, фенола, оксииндола, индола, имидазола, гуанидина, сульфгидрила, аллофана (биурет) и алкалоидоподобных группировок. Эти реакции вскрывают уже всю сложность построения белка, но они не дают представления о его биологических особенностях. Только так называемые биологические реакции позволяют характеризовать белковое тело как видоспецифическое, автогенное (самочинное) образование; эти реакции, однако, вне организма не воспроизводимы и требуют применения особой серологической или иммунологической методики. Биологические или иммунологические реакции делают возможным изучение свойств живого белка и характеризуют его со стороны автогенной специфичности.

Для того, чтобы установить специфичность какого-либо белка, например, взятого из крови барана, мы вводим испытуемый белок (сыворотку бараньей крови) в организм другого животного, (например, кролика), которое служит нам как бы биологическим реактивом, парентерально, т. е. в кровеносную систему. Бараний белок, являясь чужеродным для кровяных белков кролика, действует на них как раздражитель, вызывающий нарушение нормальных свойств их жизнедеятельного проявления, как токсик (ядоподобное вещество или тело), против которого возникает образование ответных обезвреживающих веществ, и белок кролика приобретает свойства антитела, т. е. вещества, биологически настроенного против чужеродного ему бараньего белка, образуя с ним комплексы, обезвреживающие его токсикодные действия. Сывороточный белок кролика, как и всякий иной гемуинный (естественный) белок представляет собою антиген, т. е. вещество способное превращаться в специфическое антитело или возбуждать его происхождение. Кровь кролика, подготовленного бараньей сывороткой, способна с белками барана *in vitro* (в стекле) давать осадки, преципитаты вследствие нахождения в ней особых энзимо-подобных коагулирующих веществ, преципитинов. Никакой другой белок не преципитируется подготовленной кроличьей сывороткой, и только тот белок, который был взят для подготовки.

¹⁾ Biochem. Journ. 27, 157 (1933); Zeit physiol. Chem. 170, 294 (K a p f h a m m e r и E s k).

Эта преципитиновая реакция имеет самое широкое значение. Любой белок может быть таким путем идентифицирован (отождествлен), при чем в качестве биологического реактива можно взять любое животное. Посредством преципитиновой реакции удалось установить тождество белка, взятого из мышц египетских мумий с человеческим белком, и белок ископаемого мамонта, сохранившегося в вечной мерзлоте, отождествить с белком современного слона.

Белковые вещества представляют собой так называемые антигены, т. е. они обладают способностью специфического порождения антител, которые подобно ферментам являются специфически координированными (согласованными) с породившими их антигенами. Этот феномен специфической координации (согласования) можно назвать *иммуномерией*. Протеины в отношении их биологических свойств можно подразделить на гомологические (своеродные) и гетерологические (чужеродные). Поступление в организм чужеродного белка вызывает в нем антигенную реакцию, с образованием в нем иммунного антитела, дающего с антигеном либо преципитацию, либо агглютинацию, т. е. слипание эритроцитов, либо сенсбилизацию (сверхчувствительность), вызывающую анафилактический шок (потрясение), либо лизис, т. е. гемолиз (растворение красных кровяных телец), протеолиз (разложение белка), бактериолиз (разрушение бактерий), либо интоксикацию (отравление ядом) и дезинтоксикацию (обезвреживание от яда) при нейтрализации токсина антитоксином (противоядом). При проникновении в организм чужеродного белка, последний должен преодолеть ряд барьеров (преград), где энзимные силы организма пытаются их разрушить или их преодолеть; такими барьерами служат кишечный тракт с его пищеварительными ферментами, кожный эпителий, плацента, наконец, спинной мозг. Энцефалический барьер предохраняет нервные центры от отравления токсином, проникшим парентерально, т. е. в кровеносную систему. Под влиянием рентгенизации спинного мозга этот барьер становится проницаемым, что дает возможность противодействия лекарственными веществами или антитоксическими сыворотками мозговым токсинам или паразитам, например, спирохетам (П. Лазарев).

Видоспецифичность белковых веществ и их активные свойства связаны с нативным или genuинным состоянием белка. Коагулированные (свернувшиеся) белки лишены антигенных свойств; но если белок не испытал коагуляции под влиянием высокой температуры, эта последняя не отражается на его антигенности. Некоторые белки, например, белки хрусталика глаза не имеют антигенной специфичности, т. е. белки хрусталика от различных животных не отличаются иммунологически друг от друга, тогда как белки крови обнаруживают резко выраженную видоспецифичность. Белковые вещества, не содержащие в своем составе ароматических радикалов (например, глютин), не антигенны. Гетерологическая токсичность, проявляющаяся возникновением антител, обусловлена между прочим наличием бензольного кольца в строении белков. В пищевом смысле неполноценные протеины, например, зеин, лишенный

лизина и триптофана, глиадин, в котором нет лизина, казеин, не содержащий цистина, поскольку они заключают в себе тирозин, способны все же образовать антитела. Протамины однако не имеют свойств антигенов. При расщеплении белка он также утрачивает свои антигенные свойства. Пептоны не антигенны, но пластеины, образующиеся из пептонов, при действии химозина становятся снова антигенами.

Гомологические белки не антигенны по отношению к белкам собственного вида, т. е. образование антител обычно происходит только за пределами вида; но иногда образуются в пределах одного и того же вида изо-антитела, вследствие подвидовых биохимических вариаций; например, расовые различия у человека. четыре группы крови у белой расы и т. п.¹⁾ Гомологические сыворотки могут быть искусственно превращены в гетерологические посредством нагревания их, причем образуются термосыворотки, или посредством обработки химическими веществами, как-то формальдегидом, азотной кислотой, осмиевой кислотой, иодом и т. п.; формилированные (обработанные формальдегидом) или диазотированные (обработанные азотистой кислотой или нитритом натрия) антисыворотки преципитируют только формилированные или диазотированные сыворотки, а отнюдь не первоначальные, не испытанные соответствующей обработки.

Галогенированные и нитрованные протеины утрачивают свою первоначальную видоспецифичность и приобретают специфичности нового рода.

Иодо- и бромо-протеин-преципитиновая реакция ингибируется (задерживается) 3-5-диодо-дибромо- и дихлоротирозином. Изменение специфичности вызывается введением двух атомов галоида в тирозиновую группу протеина (Wormall)²⁾.

При повторных инъекциях кролику триметиламина или алифатических аминов с числом углеродов от 5 до 17 образуются специфические антисыворотки, дающие преципитиновую реакцию и предохраняющие от летальных (смертельных) доз того или иного амина. Алифатические амины, таким образом, обладают функциями антигенов (Ермольева и Буяновская³⁾).

Антигенные свойства белков связаны не только с их определенным дисперсно-коллоидным строением, но и с состоянием стереомерии. В то время как обработка яичного альбумина соляной кислотой не влечет за собой утрату антигенности, обработка щелочами, вызывающая рацемизацию и таутомеризацию белка, нарушает его антигенную способность. Очищенный куриный фибриноген обладает видоспецифическим антигеном, отличным от антигенов куриного глобулина или альбумина (Kyes и Porter).

Лошадиная сыворотка, обработанная раствором едкого натра, не антигенна, т. е. не связывает антител противолошадиной сыворотки; но после обработки ее азотной кислотой образуются антигенные ксантопротеины (производные, обладающие желтой

1) Г. Н. Вишневский. Раса и кровь; Природа, 1927, № 1; F. Schiff. Die Blutgruppen und ihre Anwendungsgebiete, 1933.

2) S. Hopkins и A. Wormale. Biochem. Journ. 27, 740 (1933).

3) Zeitschr. Immforsch. 68, 342 (1930).

окраской), взаимодействующие с ксантопротеинами нативной сыворотки.

Серодиагностика вида.

Хотя белковые вещества растений менее разнообразны, чем белковые вещества животных, применение серодиагностики (распознавание при помощи сыворотки) дает возможность установления родства у растений. Кенигсбернская школа Меца поставила широкие опыты с семенами различных растений и со спорами папоротников; после растирания их и удаления жиров и эфирных масел, они извлекаются физиологическим раствором соли; получается белковая вытяжка, которая впрыскивается повторно кролику в ушную вену или подкожно в брюшину. Если проба кровяной сыворотки дает с физиологическим раствором вытяжки на границе серума и вытяжки так называемое Уленгуттовское кольцо, то кровь кролика содержит уже достаточное количество антител. К сыворотке кролика приливают вытяжки из различных семян и наблюдают появление преципитации или помутнения или с серумом производят реакцию конглоутинации, для чего берется серум из бычьей крови и прибавляется к смеси вытяжки с иммунизированным серумом кролика; при положительной реакции не наступает появление белого кольца.

Серологическая реакция происходит также с вытяжками из листьев и стеблей растений. Можно избежать посредничества кролика при приготовлении анти-серума; последний изготавливается Мецом посредством выдерживания в термостате в течение 8 дней смеси белкового экстракта из семян и бычьей сыворотки. Растительный антиген предварительно обрабатывается фосфатной смесью из KH_2PO_4 и K_2HPO_4 , имеющую постоянную pH ; это делается во избежание появления осадков вследствие химических реакций между вытяжкой и нормальным серумом. Антигены имеют, повидимому, неоднородное строение и состоят из отдельных партигенов (Ганнинг и Слетман), которые могут быть неодинаковы у близких видов и общими для далеких.

Серодиагностический метод оказался мало чувствительным для установления родства между растительными видами; например, близкие подсемейства *Prunoideae* и *Pomoideae* дают отрицательную реакцию, а далекие дают положительную; *Phaseolus vulgaris* положительно реагирует с рисом и отрицательно с горохом. Много зависит от несовершенства методики¹⁾.

Аллергия.

Некоторые синক্রазии, т. е. болезненное отвращение к некоторым видам пищи, напр., томатам, землянике, а также симптомокомплекс так называемой сенной лихорадки обусловлены иммунологическими явлениями или представляют собою авитаминозы.

Сенная лихорадка и астма представляют собою аллергические заболевания; причиной их служит антиген из пылцы некоторых растений, семена которых разносятся ветром (*Windblütige Pflanzen*).

При астме аллергенами являются составные части „домашней пыли“, содержащей остатки растительных и животных белковых веществ, напр., волосы, перхоть людей, кошек, собак, лошадей, плесневые споры.

Balunät и Brittain полагают, что многие болезни возникают на почве аллергических отравлений (экземы, экссудативные диатезы, катарры слизистых оболочек, а также мигрени, эпилепсия, эклампсия и зоб)²⁾.

В перхоти человека после гидролиза обнаружены цистин, гистамин и гистидин. Аллергия, вызываемая перхотью, обусловлена гистамином; инъекция гистамина дает те же аллергические симптомы, как и вдыхание частиц перхоти³⁾.

Fürth показал, что нагревание кровяной сыворотки или раствора кристаллического белка из куриного яйца до 70° или до

¹⁾ М. Розанова, Современные методы систематики растений, стр. 42; Molisch, Pflanzenchemie und Pflanzenverwandschaft, Jena, 1933.

²⁾ Am. Journ. med. Sci. 180, 212 (1930); Zentbl. f. Bakt. 101, 170. R.

³⁾ Journ. Allergie 3, 161 (1932); W. Storm van Leeuwen. Allergische Krankheiten, 1928.

100° вызывает нового рода антигенную специфичность. Антисыворотки, полученные инъекцией нагретого белка, дают обильные осадки с раствором нагретого же белка и лишь весьма малые осадки с белком, не подвергнутым нагреванию. Но антитермсерумы кролика или свинки преципитируют нагретые сыворотки других животных. Животные, подготовленные собственными нагретыми сыворотками, не продуцируют антигенов.

Антигенная реакция может быть выражена не только образованием специфических преципитинов, но приводит к возникновению и других токсинов, вызывающих специфический лизис, агглютинацию и молниеносное отравление.

Особый интерес представляет анафилактическая реакция. Она заключается в следующем: животное готовится парентерально малой дозой какого-либо белкового вещества. Первая доза, вызывает в крови образование антигена. Если теперь через определенный период времени (инкубационное, подготовительное время) повторить инъекцию того же белка, то быстро наступает картина отравления, и животное погибает при явлениях так называемого анафилактического шока (понижение температуры тела, клонические судороги и т. д.). Повторное введение разнородных белков не оказывает никакого влияния. Таким образом, по положительному эффекту можно установить специфическую разновидность неизвестного белка, имея набор животных, подготовленных разными белками известного происхождения.

Аналогичные специфические явления у антисывороток наблюдаются по отношению к способности их растворять красные кровяные тельца различных животных, или к гемолизу, и по отношению к способности склеивания лейкоцитов, или к агглютинации.

Поступление в организм чужеродных белков вызывает глубокие изменения его собственных белков; организм испытывает сенсibilизацию (состояние сверхчувствительности) для установления которой необходим некоторый инкубационный (подготовительный) период длящийся при анафилаксии от 10 до 12 дней. Сенсibilизация сохраняется иногда надолго, иногда на всю жизнь, но иногда она быстро исчезает.

Анафилактический шок может быть предотвращен при впрыскивании в кровь минеральных вод, как показали опыты Arloing и Vauthey, а также И. Свешниковой. Возможно, что появление в крови чужеродного белка влияет на дисперсность белков организма, и что в этом изменении дисперсности и состоит феномен сенсibilизации. Растворы минеральных солей или минеральные воды, повидимому, могут ликвидировать возникшие неестественные изменения дисперсности. Минеральные воды также способны предотвращать действие смертельных доз токсинов и алкалоидов, например, спартеина и стрихнина. (См. главу VIII).

Криптотоксины.

Некоторые органические соединения простого строения обладают способностью в минимальных дозах нейтрализовать микробные яды подобно антитоксинам. Н. Vincent называет криптотоксинами микробные яды, потерявшие свою токсичность, но сохранившие свои антигенные свойства.

В то время как анатоксины Ramon'a получаются при помощи альдегидов, криптотоксины Vincent'a получаются при помощи нейтральных солей. Превращение токсина в анатоксин является необратимым; напротив, криптотоксины представляют собою замаскированные токсины, которые могут вновь проявить свое специфическое патогенное действие под влиянием различных моментов. Антигенная сила анатоксинов тесно связана с концентрацией альдегида, тогда как антигенная сила криптотоксинов одинакова при различных концентрациях нейтрализующего вещества. Криптотоксическими свойствами обладают как коллоидные вещества, вроде олеатов и пальмитатов натрия, так и кристаллоидные вещества, вроде салицилата натрия.

Жирные кислоты от C^{11} до C^{18} обнаруживают сильное криптотоксическое действие. 500 смертельных доз столбнячного яда обезвреживаются долями миллиграмма ундецилата натрия; 0,001 мг пальмитата натрия достаточно для нейтрализации 500 летальных (смертельных) доз, или 0,000 004 мг приходится на 1 летальную дозу.

То же относится к олеату, линолеату и рицинолеату натрия и токсинам дифтерийному, коллибацильному, скарлатиновому, к рицину, к яду кобры и т. д.

Если впрыснуть 1 куб. см салицилированного тетанотоксина, он оказывается безвредным, тогда как инъекция 10 куб. см салицилированного тетанотоксина вызывает столбнячную интоксикацию.

Тетанические или дифтерийные анатоксины, в отличие от тетанических криптотоксинов, ведут себя совершенно иначе. Образование криптотоксинов обусловлено в значительной степени наповерхностной активностью нейтрализующих веществ и адсорбцией токсической группы. Но некоторые сильно капиллярно-активные вещества, например, гликохолат и таурохолат натрия, не обладают вовсе криптотоксической способностью; а также многие коллоидные вещества, адсорбирующие нейтральные соли, не принадлежат к криптотоксинам. Криптотоксические вещества обычно весьма мало растворимы в воде и, быть может, это свойство способствует биологической маскировке токсина, действуя на подобие экрана. Аналогичные явления ингибиции (препятствования) встречаются у диастаз, эстераз при отравлении алкалоидами и солями тяжелых металлов.

Криптотоксины близко напоминают по своим свойствам антитоксины.

Если взять 40 мг салицилата натрия на 500 смертельных доз столбнячного токсина и 10 куб. см такого токсина держать 5 дней при 39° , то смесь становится безвредной; инъекция 1 куб. см не убивает свинки. Но если уменьшить прибавку салицилата натрия до 24 или до 16 мг, смесь сохраняет свою токсичность. При нейтрализации тетанотоксина посредством 3,5-диниодосалицилата натрия для образования анатоксина, обуславливающего иммунитет, нужна в 280 раз меньшая доза, чем при нейтрализации тетанотоксина посредством салицилата натрия (Vincent и Velluz).

Vincent предлагает следующего рода теорию строения антител. Образование криптотоксина совершается таким образом, что токсин T и салицилат натрия образуют нетоксический комплекс (TS) , около которого располагаются в избытке молекулы салицилата S' , S'' , S''' и т. д. Группировка $(TS) + S' + S'' + S'''$ способна отделять компоненты S' , S'' , S''' и нейтрализовать новые порции токсина; она ведет себя, как искусственный антитоксин. Если T представляет собою токсин, а A нейтрализующее (усредняющее) его вещество *in vivo* (в живом организме), то возникает аналогичная группировка $(TA) + A' + A'' + A'''$, представляющая собою натуральный специфический антитоксин: элементы A' , A'' , A''' способны испытывать размножение *in vivo* под влиянием инокуляции (внедрения) антигена T ¹⁾.

14. Специфичность иммунореакций и их воспроизводимость.

Специфические иммунологические реакции связаны с химическими превращениями белковых веществ. Протеиновые антигенные комплексы способны в крови живого

¹⁾ L. Velluz. Journal de pharmacie et de chimie; 124, 400 (1932); Bull. Soc. Chim. biol. 9, 483 (1927); H. Vincent. Compt. rend. Ac. Sc. 192, 648, 193, 969 (1931). L. Velluz. Compt. rend. Ac. Sc. 197, 357 (1933); H. Vincent и L. Velluz. Там же, 192, 648, 969 (1931); 194, 1697 (1932).

организма преобразовываться в антитела, т. е. в комплексы, являющиеся как бы иммуноантиподами антигенов, подобно оптическим антиподам или стереоизомерам органических соединений.

Аналогично антигенной активности белковые вещества и пептиды сохраняют оптическую активность при действии кислот и утрачивают ее от действия щелочей, которые вызывают рацемизацию. Частично-расщепленные продукты щелочного протеолиза не способны расщепляться далее протеолитическими ферментами. Щелочи вызывают таутомерное превращение в строении белка, пептида, аминокислоты (энолизацию); при чем возникает форма строения, не доступная ферментдействию.

Исследование пневмококкового антигена обнаружило содержание в нем кроме нуклеопротеидов еще веществ сахаридного типа (Zinser и Parker). Были выделены глюкоза, галактоза, глюкуроновая кислота, галактуроновая кислота и аминсахариды. (Heidelberg, Goebel, Avery).

Сами по себе сахараиды оказались неспособными образовать антитела, но они реагируют специфично с антителами сыворотки, полученной при иммунизации животного неповрежденными бактериями, содержащими комплексный сахарид. Avery и Heidelberg полагают, что в самом пневмококке полиглюцид или полиуронид находится в соединении с белком, которое обладает антигенными свойствами. Поэтому при инъекции неповрежденных пневмококков кролику образуются видо-специфические агглютинины и специфические преципитины для глюцида соответствующего строения.

Глюцидные комплексы были найдены также в дрожжах и в виде дрожжевого гумми, способного давать преципитин с иммуно-дрожжевой сывороткой, тогда как нормальная сыворотка ведет себя негативно; с бациллом Фридендера и с туберкулезной палочкой были обнаружены аналогичные явления.

Avery и Goebel производили инъекцию диазотированных пара-аминофенил- β -глюкозида и β -галактозида вместе с овальбумином или глобулином лошадиной сыворотки. Эта инъекция вызывает у кролика образование двух специфических антител; одно из них настроено на сахаридный комплекс, другое на протеиновый и вовсе не реагирует с диазотированным глюкозидом. Иммуносыворотка, полученная от фенол- β -глюкозида-азоглобулина дает преципитацию с фенол- β -глюкозида-азоглобулином, а также с фенол- β -глюкозида-азоальбумином, но не дает преципитации с фенол- β -галактозида-азоальбумином.

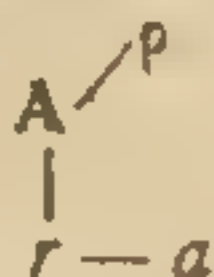
Выяснилось, что образование иммунотел при участии глюцидов происходит лишь в том случае, если глюцид связан с белком. Повидимому, вообще для возникновения антигенной реакции необходимо наличие комплекса из протеина и сахараиды, либо присутствие сахаридного компонента в молекуле белка¹⁾.

¹⁾ Число изомеров, которое может получиться при комбинации различных глюцидов, чрезвычайно велико; оно в значительной мере превышает число изомеров при комбинации аминокислот. Так например, 12 молекул глюкозы дают 10^{18} изомерных комбинаций. Две частицы глюкозы, комбинируясь между собой, приводят к 28 различным соединениям.

Происхождение антигена, иммунодействие и энзимдействие можно схематически представить себе следующим образом. Белковая мицелла А, обладающая несколькими рецепторами, гаптенами или органическими комплексами, способными фиксировать и рыхло удерживать соединения определенной конфигурации, содержит рецепторы свободные ($\rho, \rho', \rho'', \rho''' \dots$) и рецепторы, связанные ($r, r', r'', r''' \dots$) с сахаридом a определенной конфигурации. Попадая в чужеродную среду, т. е. в биодинамическое соприкосновение с белком Б, заключающим в себе сахарид b другой конфигурации, белок А фиксируется белком Б через посредство сахара a и свободного рецептора белка Б. Фиксация сахара чуждой конфигурации вызывает перегруппировку в строении сахаридов a и b и превращение их в форму α , иммуномерную форме a . Эта сенсibilизация сообщается другим мицеллам кровяной сыворотки.

Этот процесс схематически может быть детализирован следующим образом.

Обозначим чужеродный белок-антиген знаком



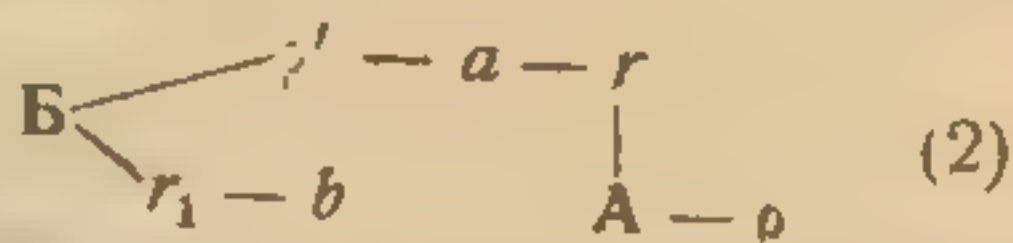
где ρ — будет свободным рецептором, r — связующим рецептором, связанным с сахаридом a , имеющим определенное строение и конфигурацию.

Кровяной белок, фиксирующий антиген-белок, может быть обозначен следующим образом:

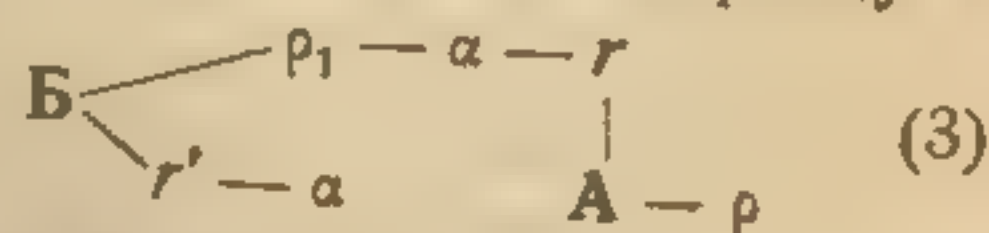


ρ' — будет свободный рецептор, r_1 — связующий рецептор, b — сахарид определенного строения, но иной конфигурации, чем сахарид a .

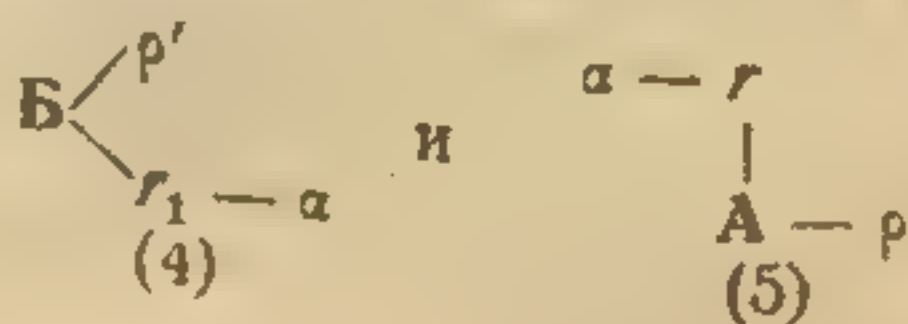
1-ая стадия иммунодействия состоит в фиксации (захватывании) мицеллами кровяного белка мицелл чужеродного антигена; образуется комплекс



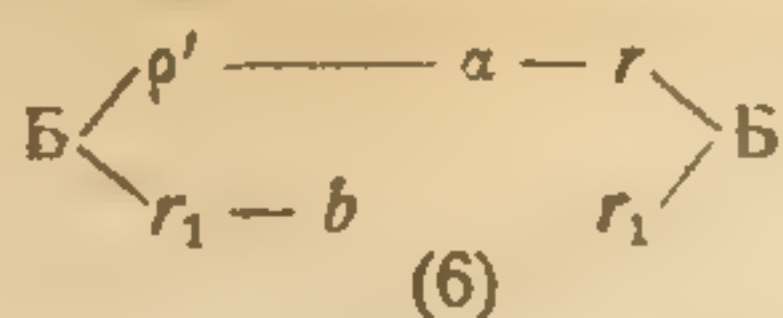
2-ая стадия иммунодействия заключается в перегруппировке конфигураций сахаридов a и b внутри вышеуказанного комплекса с образованием изомерного сахариду a — сахара α



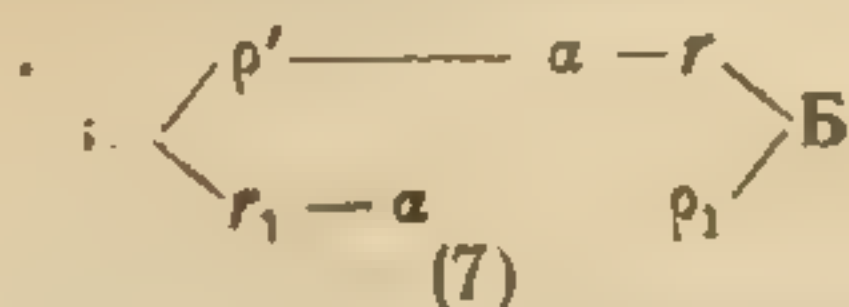
3-я стадия иммунодействия состоит в распаде образовавшегося комплекса; возникают два новых комплекса:



4-я стадия: комплекс (1) фиксирует комплекс (4), при чем образуется



5-я стадия: преобразование сахара b в сахарид α



6-я стадия: расщепление комплекса (7) на два комплекса (4).

Таким образом, многократно повторяясь, этот процесс приводит к размножению антител или комплексов (4).

Иммуномерные антиподы, специфически настроенные по отношению друг к другу и находящиеся в иммуносыворотке и во взятом белке, реагируют между собою с образованием иммуно-рацематного типа продуктов уплотнения, чем и нарушается дисперсное распределение белковых мицел, и происходят коагуляция, преципитация, лизис, агглютинация и другие изменения физического (коллоидного) состояния.

Подобная схема иммунодействия приложима с известными вариантами не только к энзимодействиям, но и вообще к интерпретации динамических свойств живого вещества, особенно касающихся специфического преобразования веществ окружающей среды и автогенное живое вещество, а также к явлениям размножения.

Л и т е р а т у р а.

I. Общая биохимия.

- T. Roberston. Principles of Biochemistry. Philadelphia, 1924.
 R. Williams. An introduction to biochemistry, London, 1932.
 G. Florence и J. Enselle. Les problèmes de la biochimie moderne, Paris, 1932.
 J. Pryde. Recent advances in Biochemistry, 1931.
 J. Needham. Chemical Embryology I, II, III, 1931.
 A. Cameron и C. Gilmour. The biochemistry of medicine, Baltimore, 1933.
 C. Bernard. Introduction to the study of Experimental Medicine, New-York, 1926.

II. Физическая химия протеинов.

- T. Roberston. The Physical Chemistry of the Proteins, New-York, 1918.
 Bechhold. Kolloide in Biologie und Medizin, 1925.
 R. Zsigmondy. Kolloid-chemie, 1933.
 R. Höber. Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe, Leipzig, 1926.
 В. Наумов. Химия коллоидов, 1932.
 E. F. Burton. The Physical Properties of Colloidal Solution, 1921.
 J. Loeb. Theorie des propriétés colloïdales, Paris, 1924.
 W. Pauli. Kolloidchemie der Eiweisskörper, 1920.
 V. D. Bancroft. Applied Colloid Chemistry, 1921.
 W. M. Clark. The Determination of Hydrogen ions, 1920.
 Michaelis, L. Die Wasserstoffionen-Konzentration.
 S. P. Sørensen. Studies on proteins. Compt. rend. trav. Lab., Carlsberg, t. XII. 1915—1917.
 Н. П. Песков. Об устойчивости гидрофильных золь. Журнал Физической химии. 1931.
 Eucken. Chemische Physik.

Eggert. Physikalische Chemie.
 Th. Svedberg. Colloid Chemistry, New-York. 1928.
 D. Reichinstein. Grenzflächenvorgänge in der unbelebten und belebten Natur. 1930.
 R. Liesegang. Kolloidchemische Technologie.
 R. Liesegang. Kolloide in der Technik.

III. Состояние воды в коллоидах и организмах.

R. A. Gortner. The State of water in colloidal and living Systems. Transactions of the Faraday Society, **26**, 678 № 115 (1930).
 В. И. Вернадский. История природных вод, 1933.
 A. Kuhn. Ueberblick unserer jetzigen Kenntnisse über Wasserbindung in Kolloiden, Kolloid-Zeitschr., **35**, 275 (1924).
 A. Kuhn. Ueber Synärese, Kolloid-Zeitschr., **46**, 299 (1928).
 M. Fischer. Kolloidchemie der Wasserbindung, I и II. 1927.
 M. Fischer. Die Kolloidchemische Theorie der Wasserbindung im Organismus, Koll. Zeit., **35**, 294 (1924).
 L. Rowtree. The Water Balance in the Body, Physiol. Rev. **2**, 116 (1922).
 W. Marriot. Anhydrémie, Physiol. Rev., **3**, 275 (1923).
 H. Schade. Die Wasserbindung in Kolloiden, medizinisch betrachtet, Kolloid. Zeitschrift **35**, 302 (1924).
 R. Liesegang. Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens, (Biologische Diffusionen) 1928.
 S. Liepatoff. Ueber Viskosität und Hydratation, Kolloid-Zeitschr. **41** 200 (1927).
 S. Liepatoff. Ueber die bei der Synäresis abgeschiedene Flüssigkeit und die Theorie der Synäresis, Biochem. Zeitschr., **192**, 91 (1918).
 W. Lipeschkin. Kolloidchemie des Protoplasmas, 1924.
 L. Heilbrunn. The Colloid Chemistry of Protoplasm, Protoplasma-Monographien, Band I. 1929.
 A. Kiesel. Chemie des Protoplasmas, Protoplasma-Monographien. Band IV 1930.

IV. Химия белка.

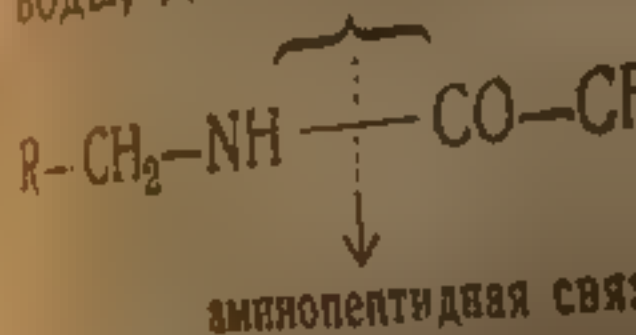
O. Kestner. Chemie der Eiweisskörper, 1925.
 В. Садиков. Химия жизни. 1928.
 Дж. Лойд. Химия белков и их практическое применение, 1933.

V. Иммунохимия.

Х. Г. Уэллс. Химия иммунитета. 1929.
 Zinsser. Infection and Resistance.
 Karsner и Ecker. The Principles of Immunology.
 A. Besredka. Le choc anaphylactique et le principe de la sensibilisation, Paris, 1930.
 O. Thomsen. Antigens in the light of recent research, London, 1931.
 W. Topley и G. Wilton. The principles of Bacteriology, Immunity; I и II, London, 1932.
 K. Landsteiner. Die Spezifität der serologischen Reaktionen. 1933.
 F. Petersen. Protein-Therapie und unspezifische Leistungssteigerung. 1923.

1. Гидролитический

Для более по-
 вещества должн
 ческому расщеп
 применяемых реактив
 ным или только част
 ролиза, могущие под
 количественному уч
 белков разрываются
 ваемые пептидны
 воды, дают происхо



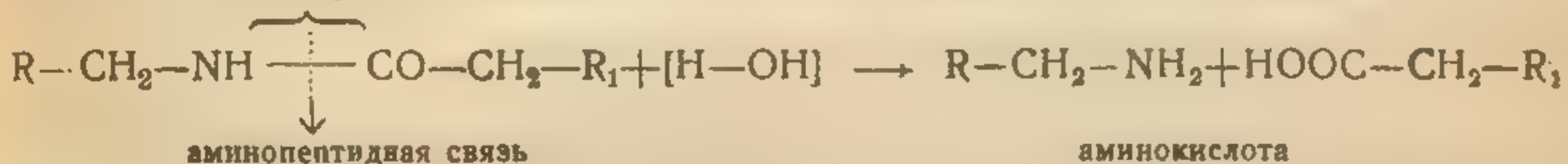
Кроме пептидных
 вергаются и друго
 ведущая к образо
 оксидная, связы
 оксиаминопеп
 группу, аминокис
 При расщепле
 ющие факторы:
 и природа расщ
 до полной ликви
 трудом, если мы
 быстрее с белкам
 известного нам
 агрегации белко
 из живого веще
 Расщепление
 щелочей) требуе
 времени и высок
 органов и бакт
 биологических те
 тельного срока,
 энзимами перера
 о действии жив
 вает распад еще
 ролизе, а именн

1) Амидопептидн
 следует отличать от

ТРЕТЬЯ ГЛАВА.

1. Гидролитическое расщепление белковых веществ.

Для более полной характеристики белковые вещества должны быть подвергнуты гидролитическому расщеплению, которое в зависимости от рода применяемых реактивов и от условий расщепления будет полным или только частичным и даст те или иные продукты гидролиза, могущие подлежать ближайшему обследованию и даже количественному учету. При гидролитическом расщеплении белков разрываются особые связи, преимущественно так называемые пептидные связи¹⁾, которые, присоединяя элементы воды, дают происхождение аминокруппам и карбоксилам:



Кроме пептидных связей гидролитическому воздействию подвергаются и другого рода связи, как например, эстерная, ведущая к образованию оксигруппы и карбоксила; эноль-оксидная, связывающая ангидридно два энольных гидроксила; оксиаминопептидная, связывающая оксигруппу и аминокруппу, аминокислоты и оксиаминокислоты.

При расщеплении белков большое значение имеют следующие факторы: температура, продолжительность, концентрация и природа расщепляющего реактива. Расщепление до конца, до полной ликвидации пептидных связей происходит с большим трудом, если мы имеем дело с денатурированными белками, и быстрее с белками генуинными; это понятно уже на основании известного нам факта самопроизвольной полимеризации или агрегации белковых протеинов в процессе изолирования белка из живого вещества.

Расщепление при помощи химических реактивов (кислот и щелочей) требует высокой их концентрации, продолжительного времени и высокой температуры. Биологические реактивы (энзимы органов и бактерий) выполняют распад мертвого белка при биологических температурах только в течение весьма продолжительного срока, тогда как живой белок, белок живых тканей энзимами перерабатывается весьма быстро; то же нужно сказать о действии живых микробов на мертвый белок, который испытывает распад еще более глубокий, чем это имеет место при гидролизе, а именно, с разрушением аминокислот.

¹⁾ Амидопептидную связь, характеризующую группировкой:



следует отличать от урендной связи с группировкой:



2. Расщепление белков кислотами, щелочами и ферментами.

Для расщепления белковых веществ *in vitro* применяются следующие способы:

I. Кипячение с крепкими кислотами: серной — 25%-ой, соляной — 30%-ной, плавиковой, фосфорной, иодистоводородной, органическими сульфокислотами; при этом употребляется избыток кислоты, а именно: пяти- или десятикратное количество по отношению к белку, и нагревание (100°) в течение 12 и даже 24 и 72 часов.

II. Кипячение со щелочами, а именно, с 10% раствором барита или едкого натра в течение нескольких часов. Это мало применимые методы, ибо они приводят к разрушению большинства диамино-кислот; они практикуются для выделения триптофана и окситриптофана, которые разрушаются кислотами и более устойчивы по отношению к щелочам.

III. Нагревание в автоклаве при $150-180^{\circ}$ со слабыми неорганическими кислотами (0,5 до 2%); серной, соляной, ортофосфорной, азотной, в течение 2—3—6 часов.

IV. Нагревание в автоклаве при $150-180^{\circ}$ с органическими кислотами (5—10—50%): уксусной, муравьиной, угольной, монохлоруксусной, молочной, толуолсульфокислотой и т. п., в течение многих часов.

V. Нагревание в автоклаве при $150-180^{\circ}$ с аммиаком, углекислым аммонием, гидразином в течение нескольких часов.

VI. Нагревание в автоклаве при $150-180^{\circ}$ с углекислым и щелочами (2—5%): карбонатами натрия, калия, лития в течение многих часов; или с едкими щелочами (0,1%—0,01%) в таких же условиях.

VII. Нагревание в автоклаве при $150-180^{\circ}$ с органическими основаниями, напр., с пиридином (5—10%) в водном растворе.

VIII. Нагревание в автоклаве при $150-180^{\circ}$ со слабым раствором кремнекислого натрия (0,5—2%) в течение 2—6 часов.

IX. Нагревание в термостате при $40-60^{\circ}$ с 10% растворами минеральных кислот: соляной, серной и т. п.

X. Нагревание в термостате при 40° со слабыми кислотами 0,2% и углекислыми щелочами (0,2%—0,5%) в присутствии протеолитических ферментов, пепсина, трипсина, эрепсина и т. д. в течение многих недель или с указанными ферментами при нейтральной реакции среды, т. е. без наличия кислоты или щелочи.

XI. Комбинирование методов химического и ферментативного расщепления.

XII. Расщепление при комнатной температуре (18° и ниже), с применением 70% серной кислоты или 35% соляной.

XIII. Автоклавное расщепление с абсолютным этиловым спиртом (по Гренахеру).

XIV. Нагревание с 60% спиртом, насыщенным HCl (по Вада).

XV. Автоклавное расщепление с резорцином, фенолом или глицеролом (по Фодору).

При всех методах расщепления белков должны быть приняты во внимание: 1) степень индифферентности воздействия реактива

по отношению к продуктам конечного распада, — аминокислотам; 2) степень достигаемой глубины гидролиза; 3) возможность полного удаления гидролизующего реактива. В этом отношении представляют удобство серная кислота, удаляемая баритом в виде BaSO_4 ; соляная кислота, удаляемая выпариванием, или закисью меди в виде CuCl или с Ag_2O в виде AgCl ; плавиковая и фосфорная кислоты, устранимые в виде нерастворимых известковых солей и т. д. Особенное значение как гидролизующий реактив приобретает аммиак, легко дозируемый и легко удалимый из гидролизата посредством выпаривания, при чем гидролизат, освобожденный от аммиака, обладает кислой реакцией.

Критерием полноты гидролиза обычно служит отрицательная биуретовая реакция; критерием начавшегося расщепления служит нингидриновая реакция, показывающая появление свободных аминогрупп. Весьма целесообразно устанавливать предел завершения гидролиза по прекращению нарастания величины амино-азота по способу Слайка после ряда последовательных нагреваний в течение 2—3 часовых периодов.

3. Продукты расщепления.

В результате более или менее полного расщепления белковых тел образуется множество веществ, находящихся в гидролизатной смеси. Главная часть ее состоит из разнообразных аминокислот, перечисление которых будет приведено ниже; но наряду с ними встречаются продукты распада сахаридов, почти всегда находящихся в составе белка, продукты окисления и уплотнения, сообщающие гидролизату темную окраску, продукты вторичного синтеза, например, образование гуминовых веществ при конденсации аминокислот с сахарами. Поэтому целесообразно производить открытый гидролиз белков в токе углекислого газа для предотвращения окисления; закрытый или автоклавный гидролиз осуществляется практически в отсутствии кислорода, ибо кислород воздуха, находящегося в автоклаве быстро связывается гидролизатом и создается частично разреженное давление.

В зависимости от примененного способа расщепления и продолжительности гидролиза в гидролизатной смеси появляются, и иногда в преобладающем числе, пептиды и циклопептиды, как продукты неполного расщепления или вторичного синтеза. Отдельные аминокислоты для своего изолирования требуют особых условий гидролиза. Например, триптофан разрушается при кислотном расщеплении белка, и остается невредимым при щелочном и при ферментативном расщеплении. Цистин весьма чувствителен к действию щелочей и аммиака и даже известковой воды при комнатной температуре и выдерживает влияние концентрированных минеральных кислот в течение 24 часов при 100° . Диаминокислоты, особенно, аргинин, не выносят действия щелочей, а также слабых кислот в условиях повышения температуры свыше 100° (в автоклаве).

Автоклавное расщепление в присутствии слабых кислот приводит к продуктам неполного гидролиза, преимущественно

к циклопептидам. Концентрированная серная и соляная кислоты при охлаждении или при 18° или при 40° дают ди- и полипептиды. В настоящее время выяснены еще далеко не все соединения гидролизатных смесей, получаемых из различных белков различными способами расщепления, ибо разделение белков представляет большие трудности. В приводимом ниже перечне главных аминокислот, которые получают при расщеплении белковых веществ, отсутствуют еще многие, наблюдавшиеся

Система таблиц		
Наименование аминокислот	Нумерация аминокислот	Символы
1. Стержневой ряд простейших алифатических α-аминокислот.		
Карбаминовая	0	Cb
Аминоуксусная, или гликоколь	1	Gi
Аминопропионовая, или аланин	2	Ala
Аминомасляная, или норбуталамин	3 ^a	Bi
Аминоизомасляная, или изобуталамин (или α-амино-α-метилпропионовая)	3 ^b	Bi ^c
Аминовалериановая, или норвалин	4	Vi
Аминоизовалериановая, или изовалин (или α-амино-β-метилмасляная)	5	Vi ^c
Аминокапроновая, или норлейцин (или α-амино-γ-метилвалериановая)	6	Li
Изопропиламинопропионовая, или лейцин	7	Li ^c
Метилэтиламинопропионовая, или изолейцин (или α-амино-β-метилвалериановая)	8	>Li

и единичных случаях и не имеющие пока неопровержимых доказательств своего более широкого распространения.

4. Перечень главнейших аминокислот.

Для наилучшего запоминания аминокислот, возникающих при гидролитическом расщеплении белковых тел, целесообразно расположить их в следующую систему.

Формулы строения	Натуральное вращение
Стержневой ряд	
$\text{H}_2\text{N} - \text{COOH}$	нет
$\text{H} - \text{CH} - \text{COOH}$ NH_2	нет
$\text{H}_3\text{C} - \overset{*}{\text{CH}} - \text{COOH}$ NH_2	d
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \overset{*}{\text{CH}} - \text{COOH}$ NH_2	d
$\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix} > \text{C} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	нет
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{*}{\text{CH}} - \text{COOH}$ NH_2	d
$\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix} > \text{CH} - \overset{*}{\text{CH}} - \text{COOH}$ NH_2	d
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{*}{\text{CH}} - \text{COOH}$ NH_2	d
$\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix} > \text{CH} - \text{CH}_2 - \overset{*}{\text{CH}} - \text{COOH}$ NH_2	l
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \overset{*}{\text{CH}} - \text{COOH}$ CH_3 NH_2	d

к циклопептидам. Концентрированная серная и соляная кислоты при охлаждении или при 18° или при 40° дают ди- и полипептиды.

В настоящее время выяснены еще далеко не все соединения гидролизатных смесей, получаемых из различных белков различными способами расщепления, ибо разделение аминокислот представляет большие трудности. В приводимом ниже перечне главных аминокислот, которые получаются при расщеплении белковых веществ, отсутствуют еще многие, наблюдавшиеся

Т А Б Л И
С и с т е м а н а т у р а л ь

Наименование аминокислот	Нумерация аминокислот	Символы
(Стержневой ряд)		
1. Стержневой ряд простейших алифатических α-аминокислот.		
Карбаминовая	0	Cb
Аминоуксусная, или гликоколь	1	Gl
Аминопропионовая, или аланин	2	Aln
Аминомасляная, или норбуталанин	3a	Bl
Аминоизомасляная, или изобуталанин (или α-амино-α-метилпропионовая)	3b	Bl ^c
Аминовалериановая, или норвалин	4	Val
Аминоизовалериановая, или изовалин (или α-амино-β-метилмасляная)	5	Val ^c
Аминокапроновая, или норлейцин (или α-амино-γ-метилвалериановая)	6	Lz
Изопропиламинопропионовая, или лейцин	7	Lx ^c
Метилэтиламинопропионовая, или изолейцин (или α-амино-β-метилвалериановая)	8	>Lz

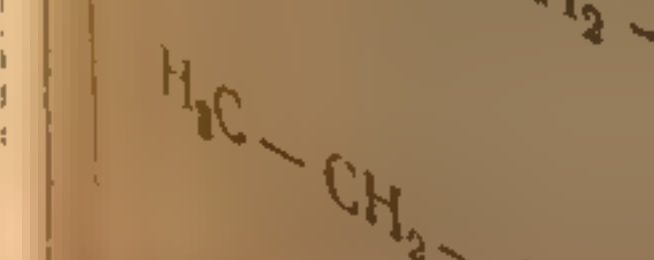
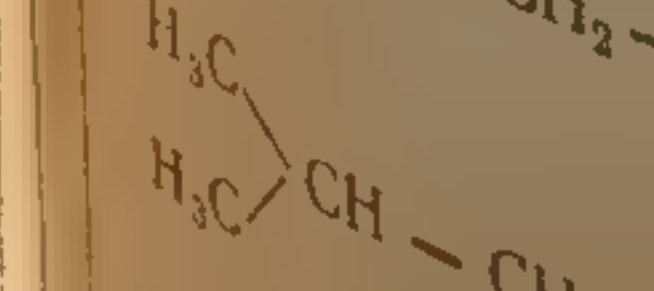
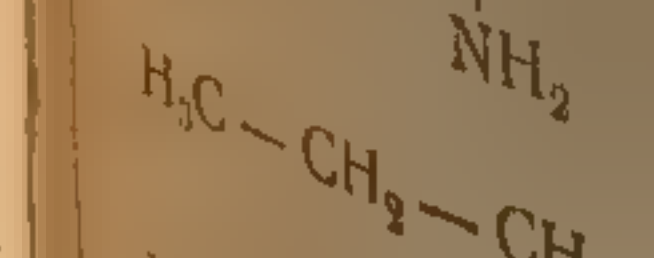
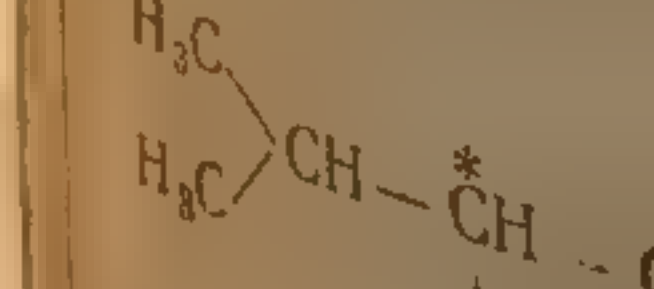
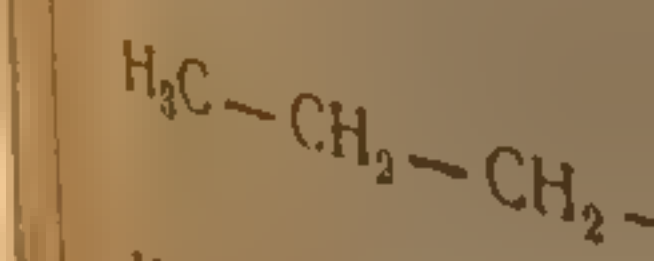
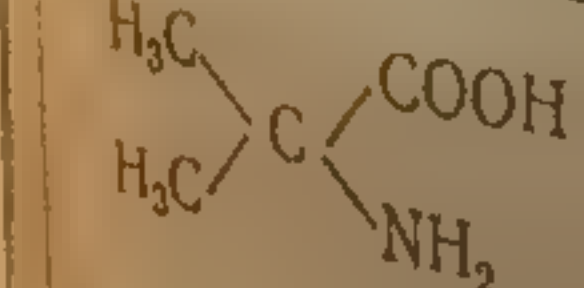
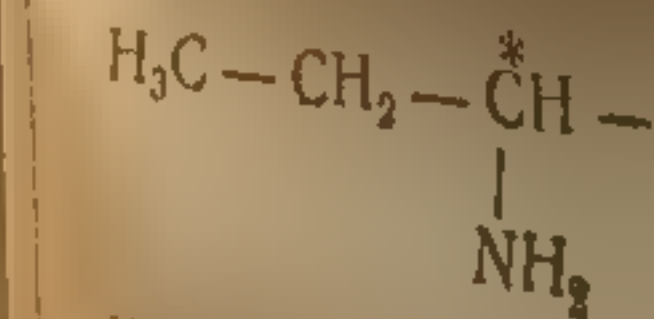
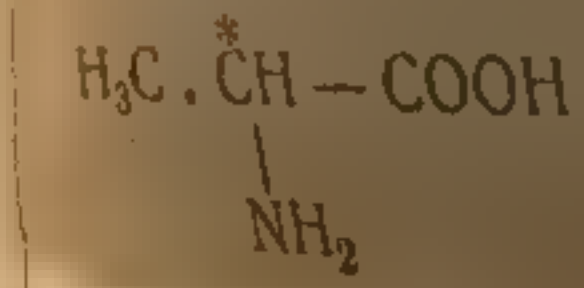
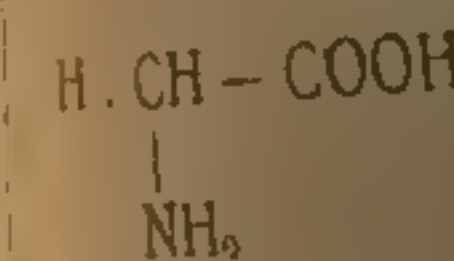
единичных ступеней
жизнеспособности своего

4. Перечень

Для наилучшего
при гидролитическом
расположить их в с

25
ных аминокислот
формулы

в порядке



и полипептиды.
все соединения
ных белков раз-
ние аминокислот
ом ниже перечне-
я при расщепле-
, наблюдавшиеся

ТАБЛИЦА
натуральная
нумерация
иноязычные

Номерация	Символ
Азотнокислот	

(Стерж

100

0	Co
1	G
2	At
3a	E
3b	B ¹
4	W
5	V ¹
6	L
7	L ¹
8	7 ¹

Наименование аминокислот	Нумерация аминокислот	Символ
А. Ациклические замещенные аминокислоты		
2. Ряд оксиаминокислот.		
Оксиаминопропионовая или серин	9	Ala
Оксиаминомасляная, или оксисорбуталанин	10	Thr
Оксиаминовалериановая, или оксинорвалин	11	Val
Оксиаминокапроновая, или оксинорлейцин	12	Leu
3. Ряд диаминокислот.		
Диаминовалериановая, или орнитин	13	Orn
Диаминокапроновая, или лизин	14	Lys
4. Ряд дикарбоновых аминокислот.		
Аминоянтарная, или аспарагиновая	15	Asp
Аминоглутаровая, или глутаминовая	16	Glu
5. Ряд дикарбоновых оксиаминокислот.		
Оксиаминоглутаровая, или оксиглутаминовая . . .	17	Grp
6. Ряд гуанидоаминокислот.		
Гуанидоаминовалериановая, или аргинин	18	Arg
7. Ряд тиоаминокислот.		
Сульфидроаминопропионовая, или цистеин	19a	Cys

(Н и ж н) области

Продолжение табл. 25

Формулы строения

Натуральное вращение

$\text{OH}-\text{CH}_2-\overset{*}{\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}}-\text{COOH}$	l
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\overset{*}{\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}}-\text{COOH}$	l
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\overset{*}{\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}}-\text{COOH}$	l
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\overset{*}{\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}}-\text{COOH}$	d
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{*}{\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}_2}}-\text{COOH}$	d
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{*}{\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}}-\text{COOH}$	l
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\overset{*}{\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}}-\text{COOH}$	d
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{*}{\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}}-\text{COOH}$	l
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\overset{*}{\text{CH}}(\text{OH})-\overset{*}{\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}}-\text{COOH}$	d
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{NH} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \quad \text{C} \cdot \text{NH}_2 \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{HN} \\ \\ \text{CH}_2-\overset{*}{\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}}-\text{COOH} \end{array}$	l
$\text{HS}-\text{CH}_2-\overset{*}{\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}}-\text{COOH}$	l

Формулы строения

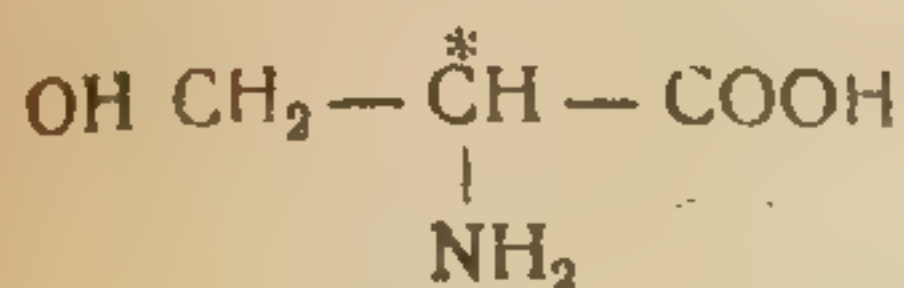
Натуральное
вращение

(Нижняя)

область)

9

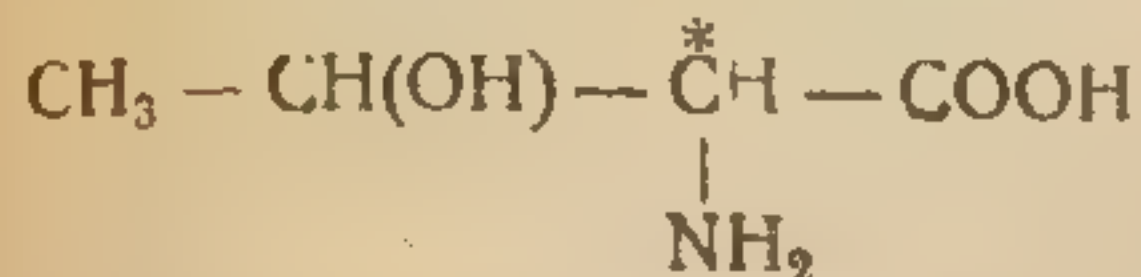
Ala



l

10

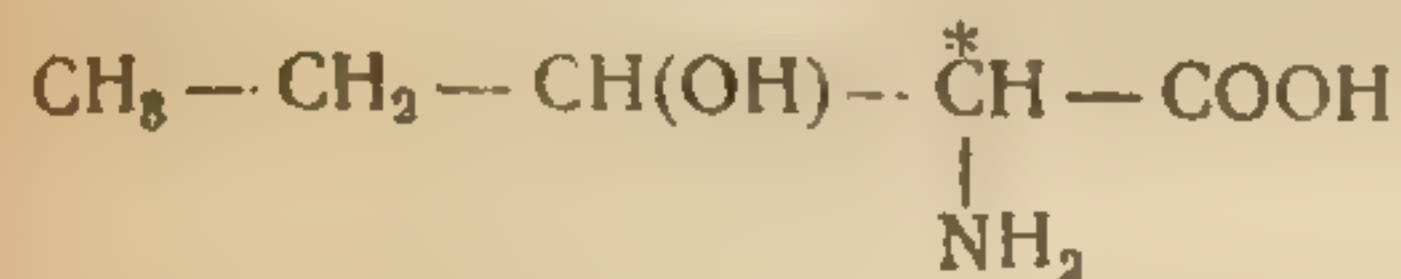
Val



l

11

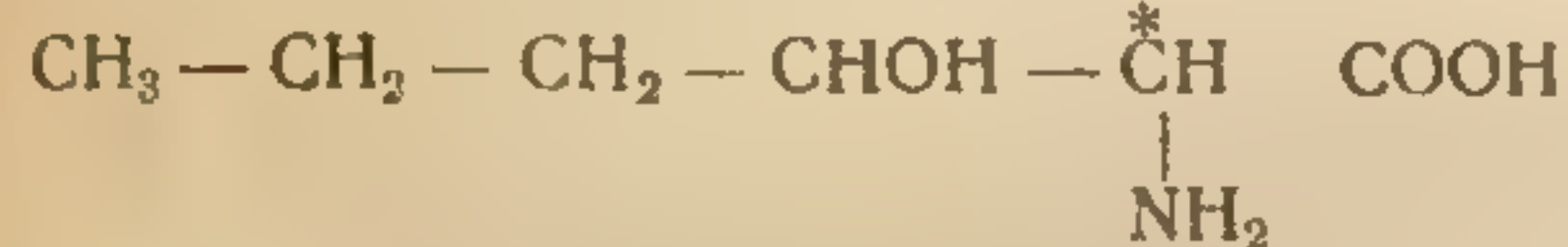
Leu



l

12

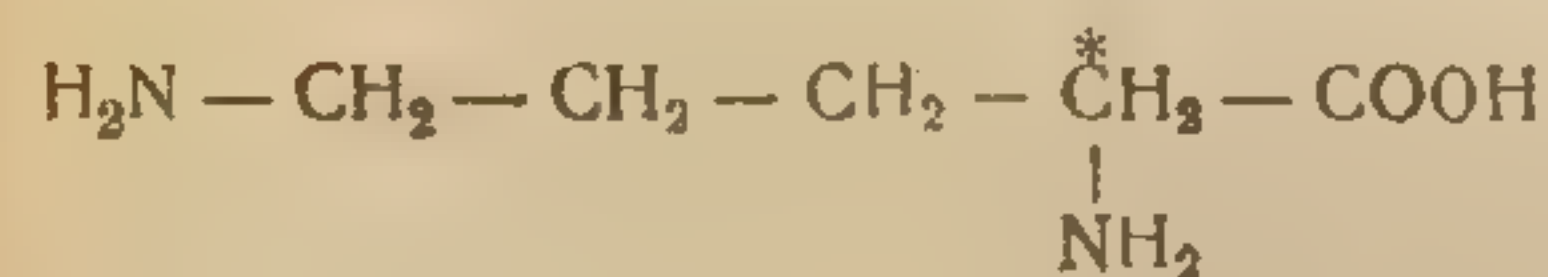
Pro



l

13

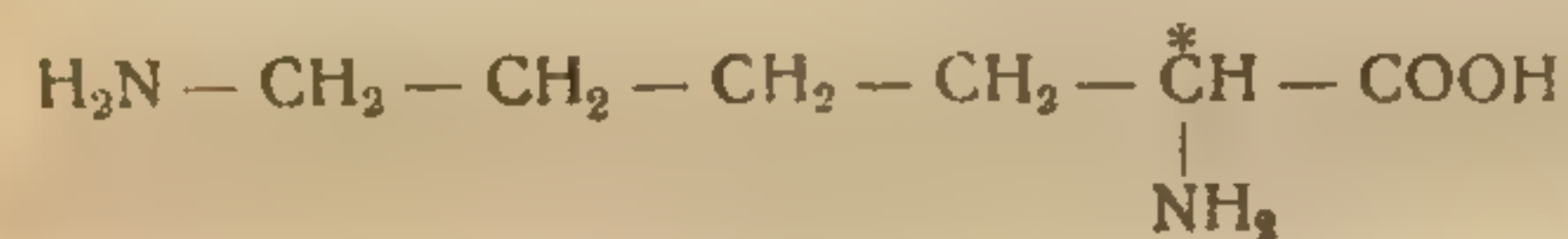
Glu



d

14

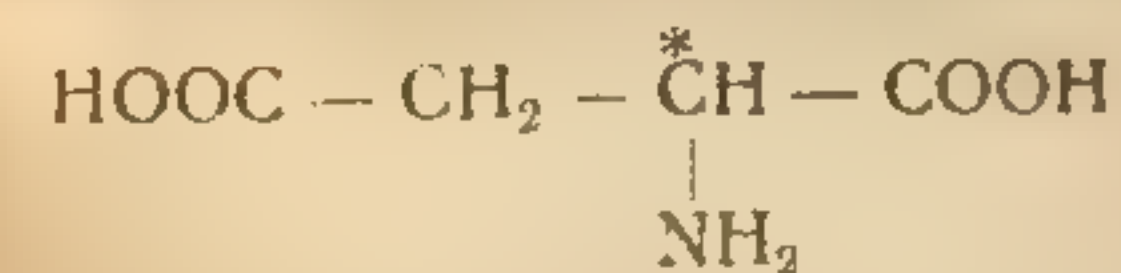
Lys



d

15

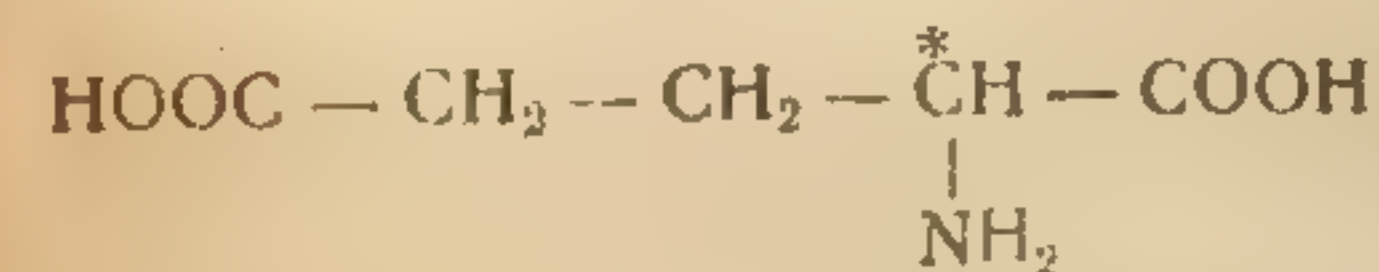
Asp



l

16

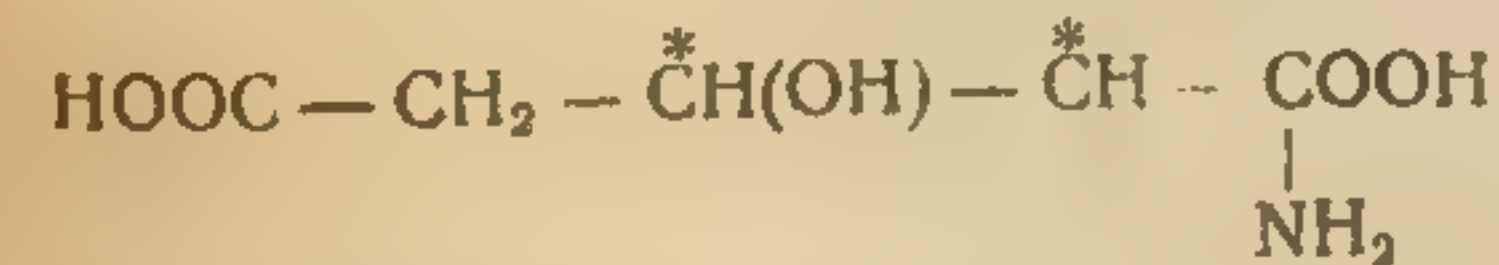
Gly



d

17

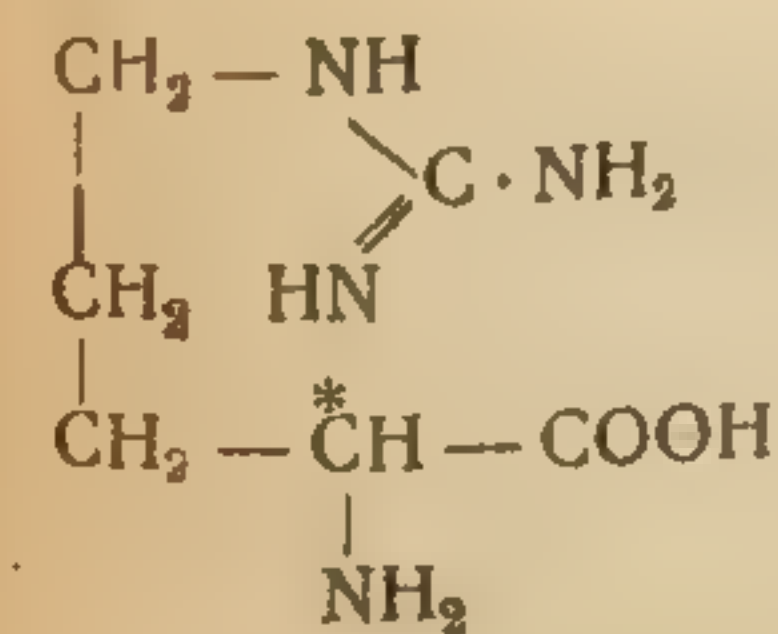
Arg



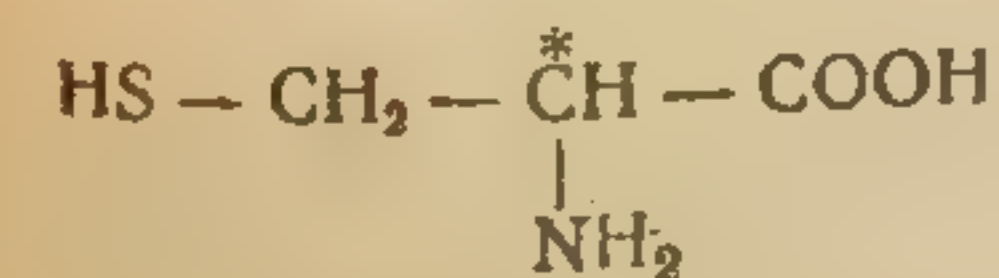
l

18

Met



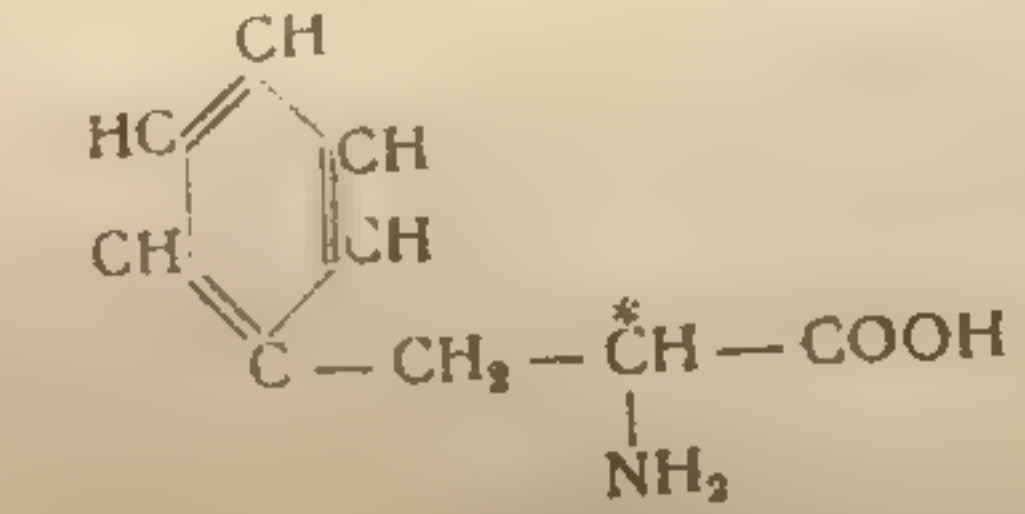
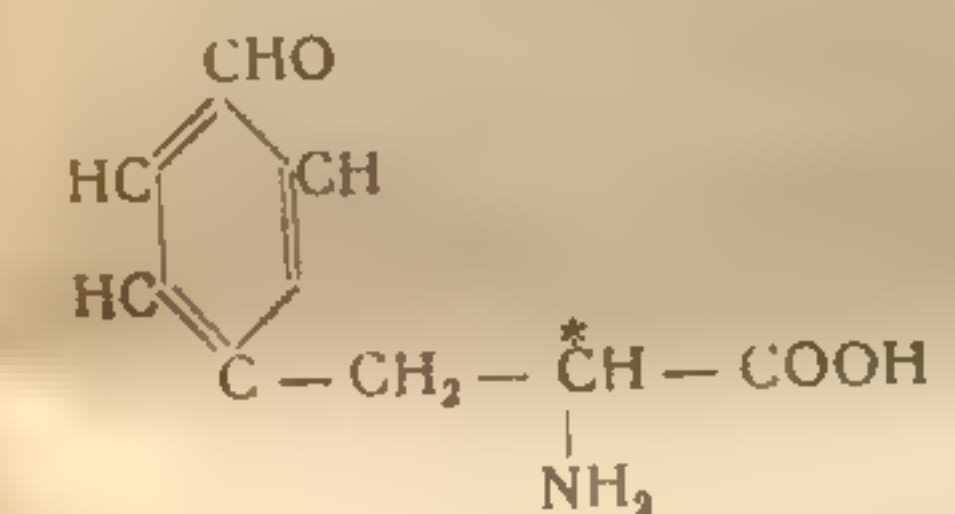
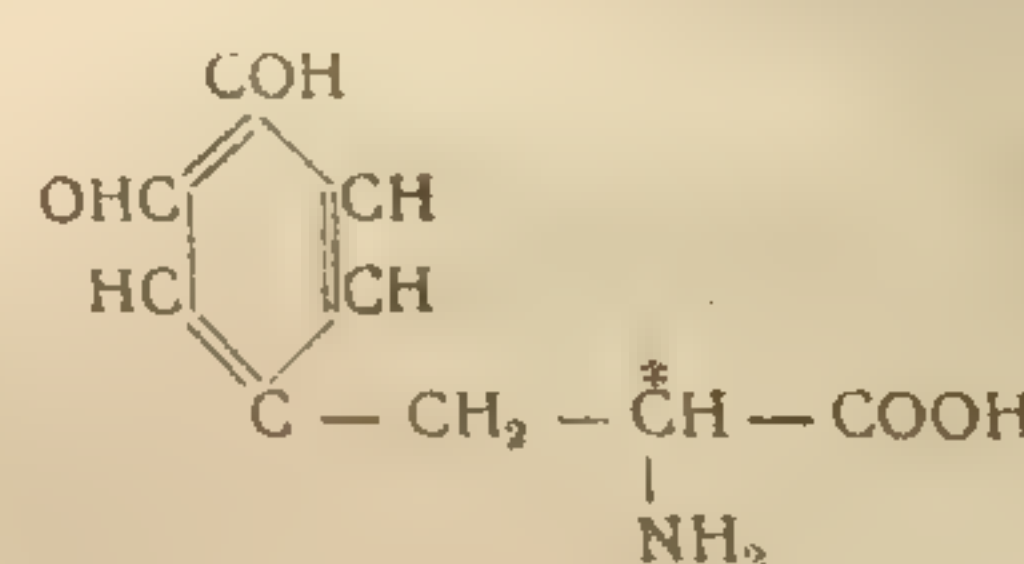
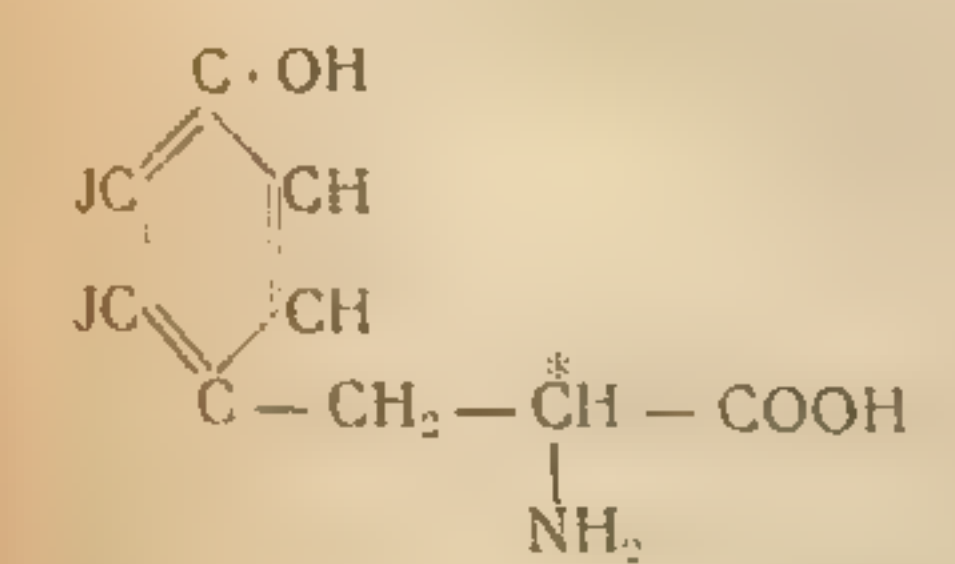
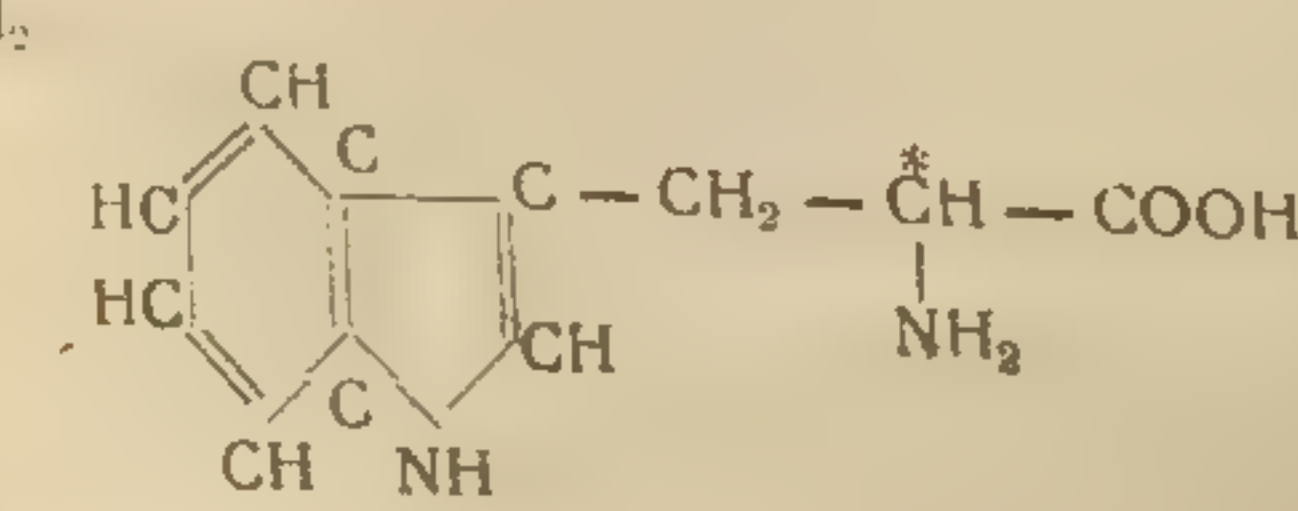
d



l

Наименование аминокислот	Нумерация аминокислот	Символ
Литиоаминомолочная, или цистин	19b	Zi
γ-метилтиол-α-аминомасляная, или метионин	20	Me
В. Циклические замещенные аминокислоты.		
8. Фенильный ряд.		
Фениламинопропионовая, или фенилаланин	21	Phi
Оксифениламинопропионовая, или тирозин ¹⁾	22	Phi ¹
Диоксифениламинопропионовая, или диоксифенилаланин	23	Phi ²¹
Дииод-(или дибром) оксифениламинопропионовая, или дииод-(дибром)-тирозин	24	Phi ²¹¹
9. Индольный ряд.		
Индоламинопропионовая, или триптофан	25	Yl

¹⁾ Тирозин обнаружен в свободном виде в водной вытяжке из лаковых насекомых

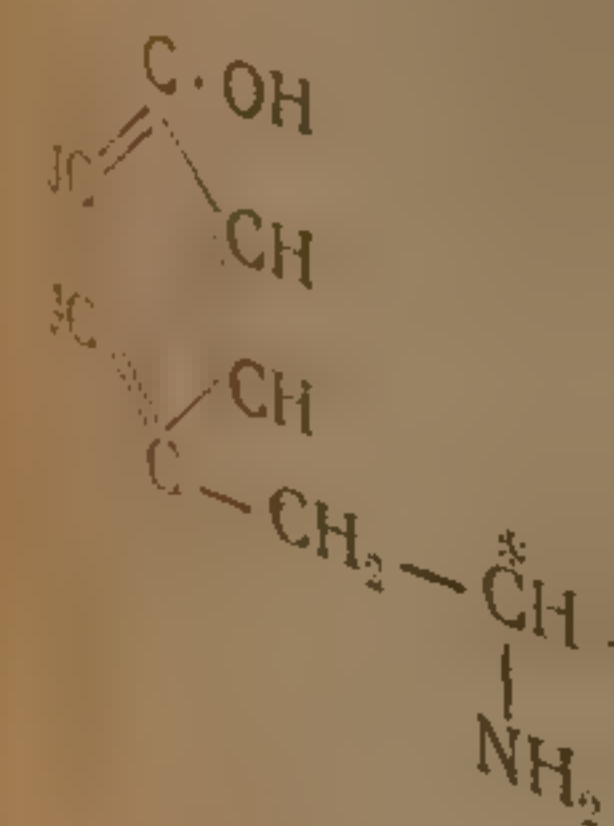
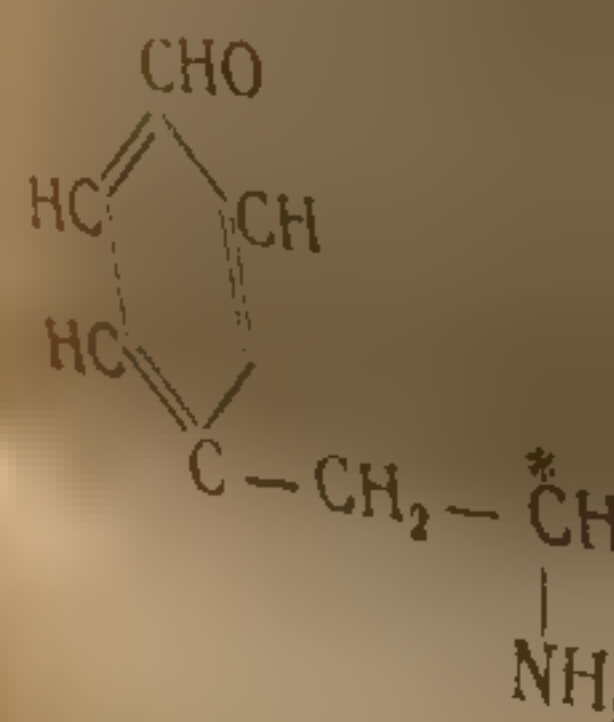
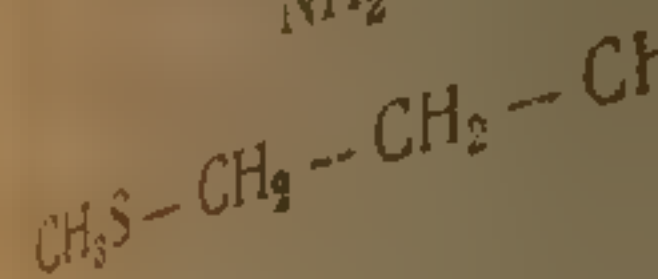
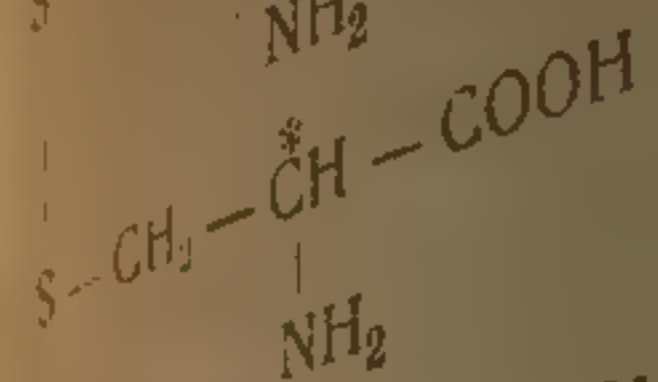
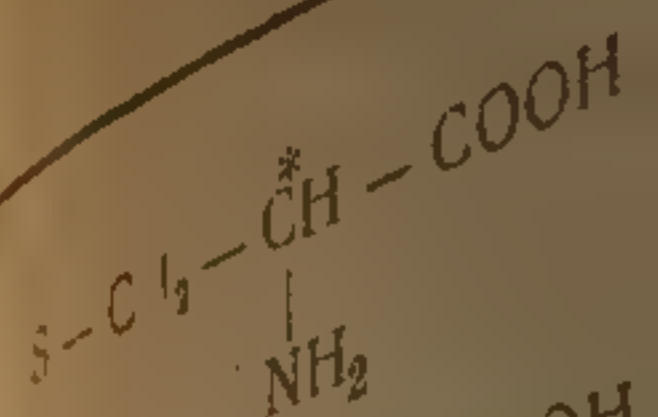
Продолжение табл. 25		Натуральное вращение
Формулы строения		
$\begin{array}{c} \text{S} - \text{C} \text{---} \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$		l
$\begin{array}{c} \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$		l
$\text{CH}_3\text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2$		
(Верхняя область)		
		l
		l
		l
		l
		l

комых Lakshadia mysorensis. Chem. Zentrbl., 1933, II, 3301.

Наименование аминокислот	Нумерация аминокислот	Символы
Дитиоаминомолочная, или цистин	19b	Zz
γ-метилтиол-α-аминомасляная, или метионин	20	Mt
(Верхняя область)		
В. Циклические замещенные аминокислоты.		
8. Фенильный ряд.		
Фениламинопропионовая, или фенилаланин	21	Φl
Оксифениламинопропионовая, или тирозин ¹⁾	22	Φt
Диоксифениламинопропионовая, или диоксифенилаланин	23	Φ ²² l
Дииод-(или дибром) оксифениламинопропионовая, или дииод-(дибром)-тирозин	24	Φ ²² l
9. Индольный ряд.		
Индоламинопропионовая, или триптофан	25	Yl

¹⁾ Тирозин обнаружен в свободном виде в водной вытяжке из лаковых насе

Ф о р м у



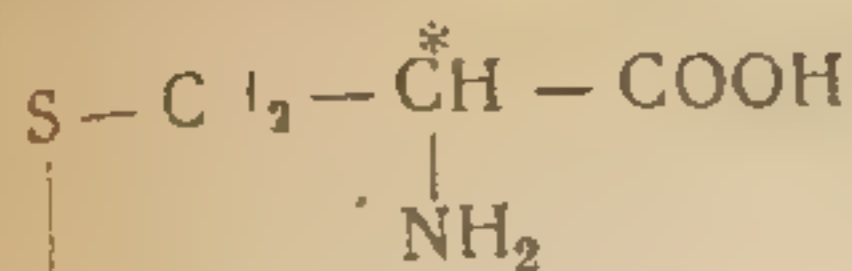
Лакшадия

Формулы строения

Натуральное
вращение

19b

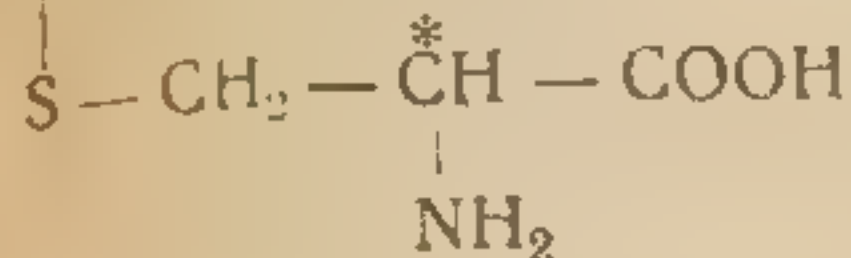
Z₂



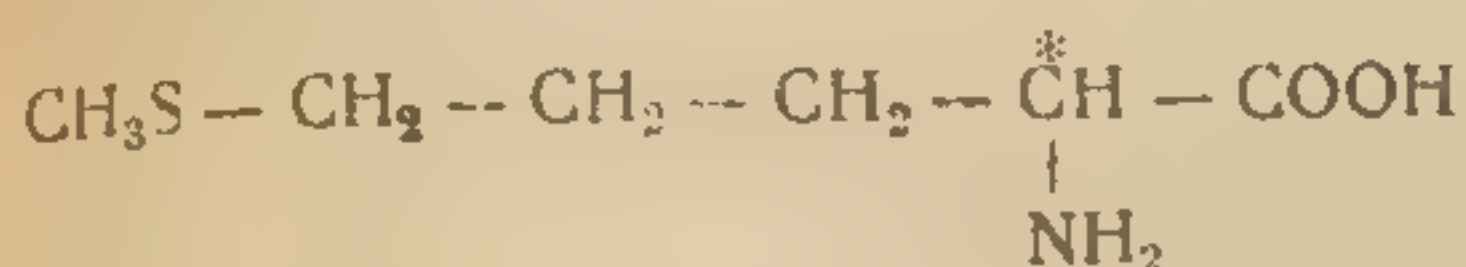
l

20

M₁



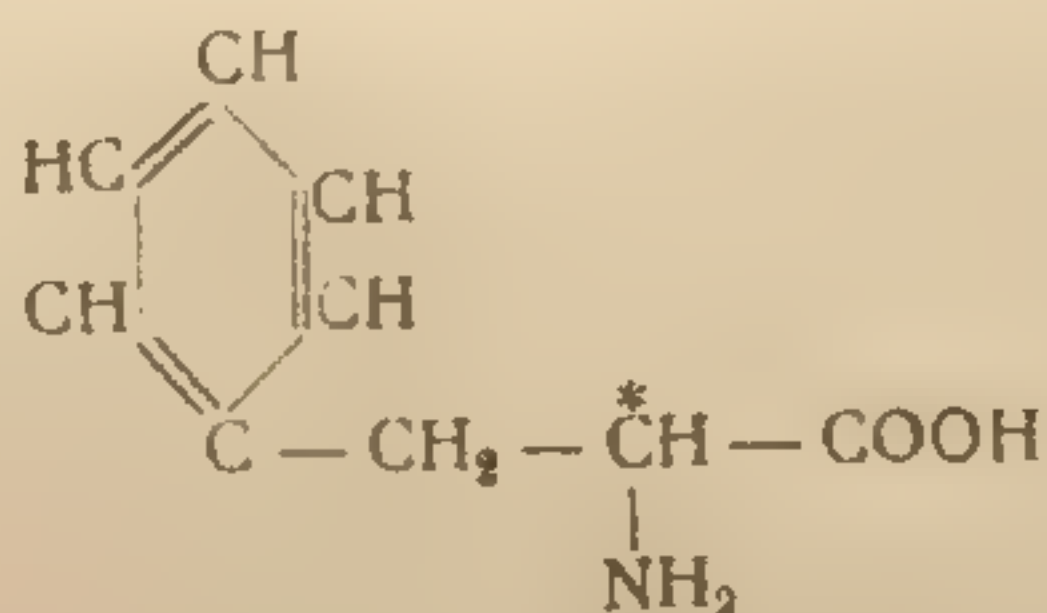
l



(Верхняя область)

21

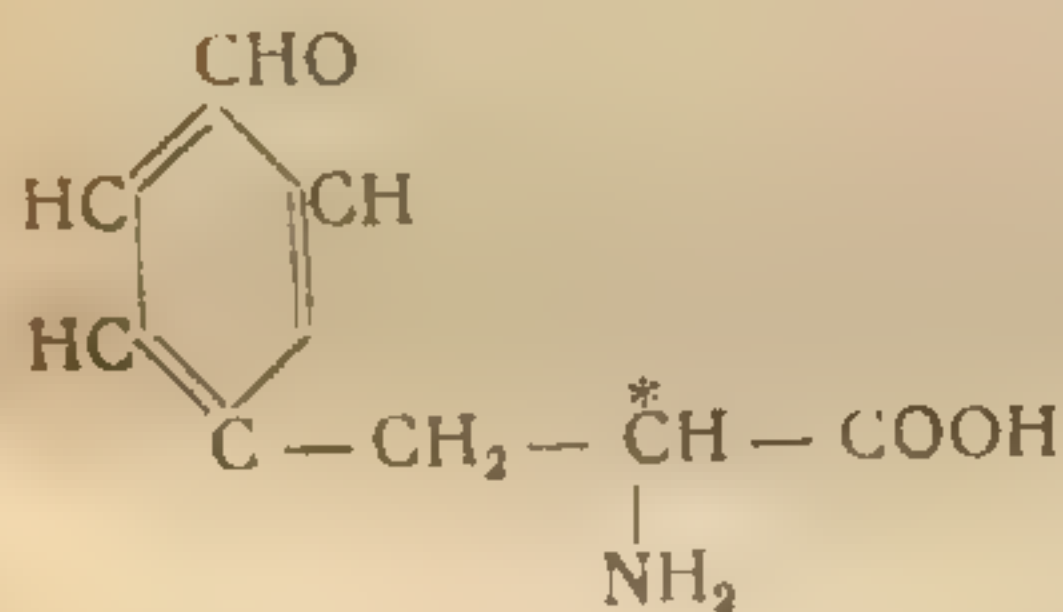
Φ₁



l

22

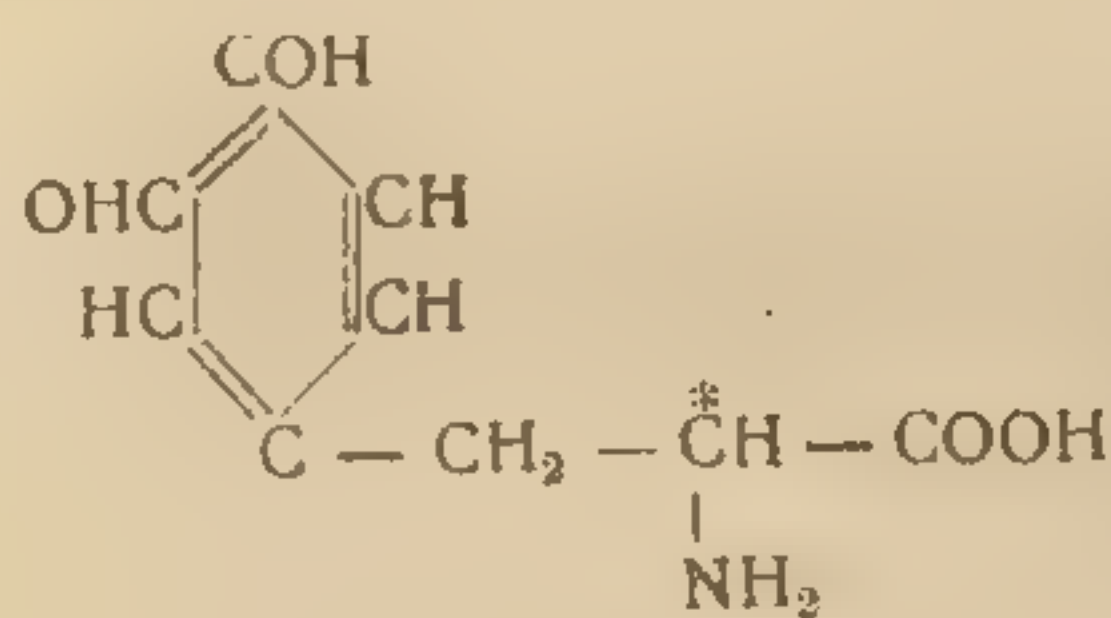
Φ₂



l

23

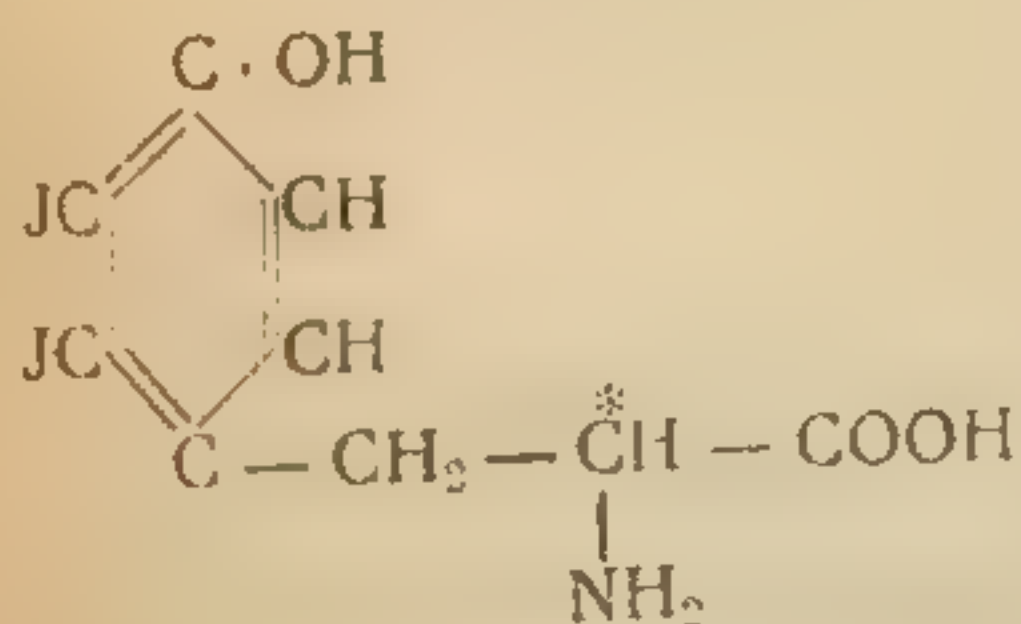
Φ₂



l

24

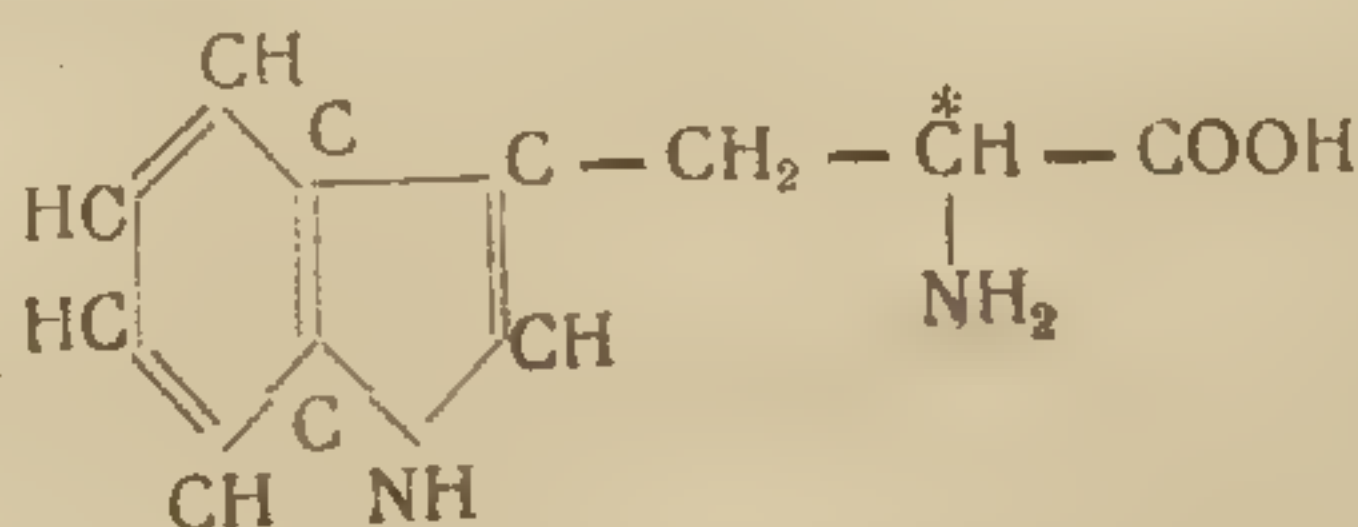
Φ₂



l

25

Y₁



l

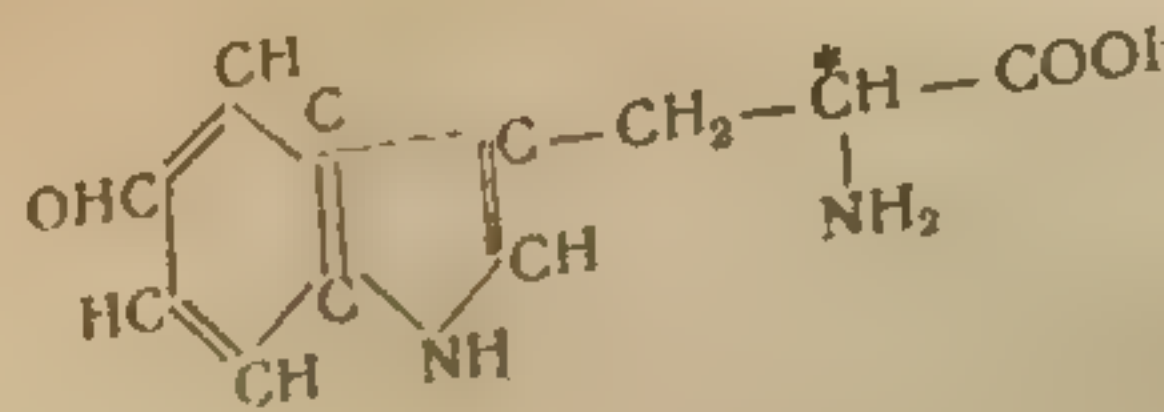
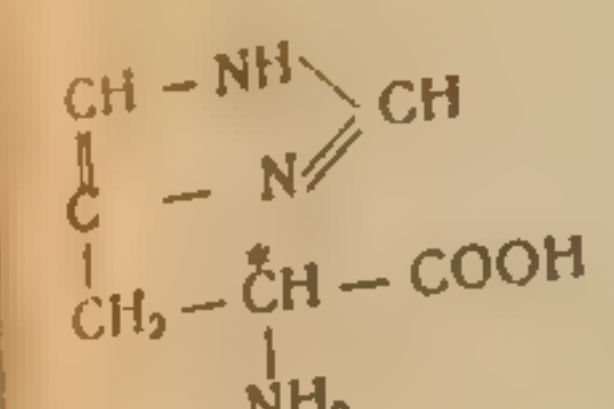
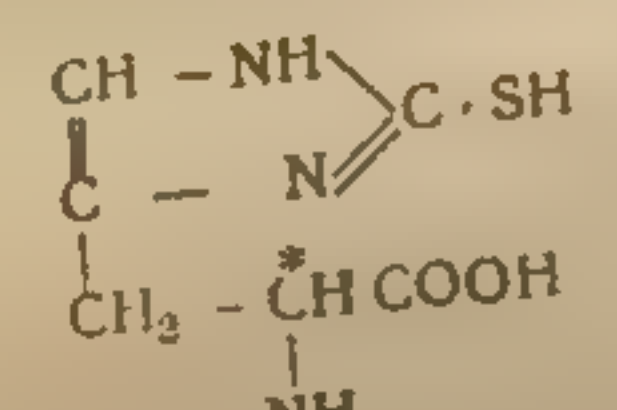
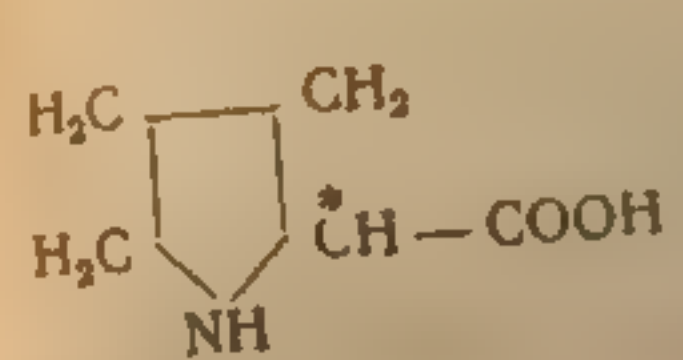
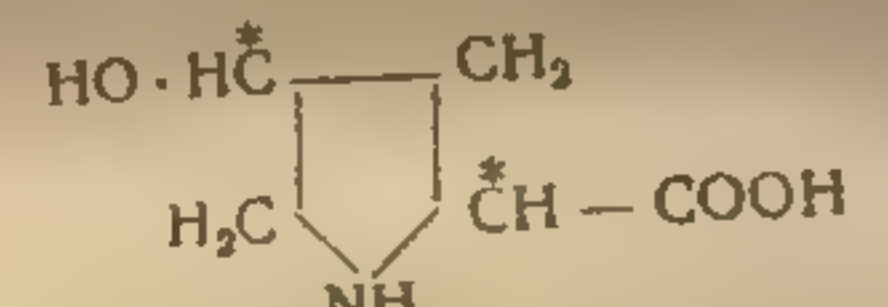
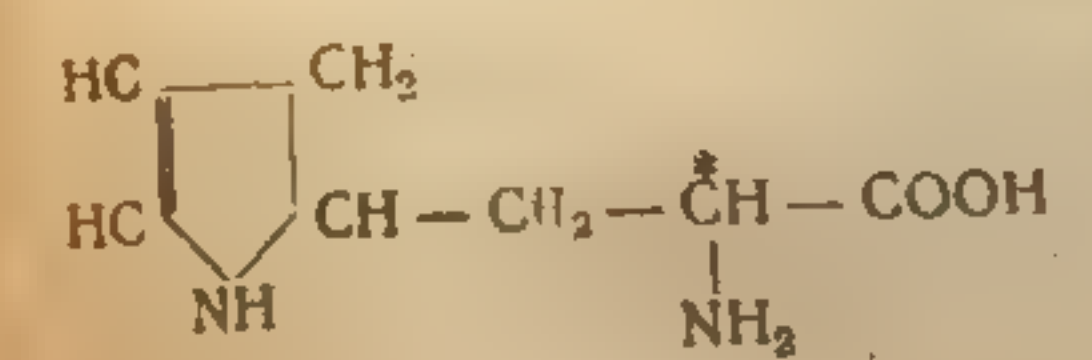
комых Lakshadia mysorensis. Chem. Zentrbl., 1933, II, 3301.

Наименование аминокислот	Номера аминокислот
Оксииндоламинопропионовая, или окситриптофан .	26
10. Имидазольный ряд.	
Имидазоламинопропионовая, или гистидин	27
Тиоимидазоламинопропионовая, или тиогистидин	28
11. Пролиновый ряд.	
Пироллидинкарбоновая, или пролин	29
Окспироллидинкарбоновая, или оксипролин . . .	30
12. Дигидропиррол-α-аминопропионовая, или дигидро- пирролаланин	31

Ниже, на стр. 138, та же система натуральных аминокислот приведена в графическом изображении; она может иметь не только мнемотехническое значение, но и дает возможность упрощенных обозначений, а именно цифрами и буквами, как самих аминокислот так и полипептидов а также показывает химико-генетические взаимоотношения между отдельными аминокислотами.

Пояснения к таблице и графику.

1. В центральном (или стержневом) гомологическом ряде все аминокислоты вращают вправо, за исключением лейцина 7, или Lz⁺.
2. Ациклические замещенные аминокислоты (нижняя область) вращают влево, если заместителями являются OH-группа или HS-группа: горизонтальные ряды 2 и 7.
3. Влево вращает аспарагиновая кислота.

Продолжение табл. 25		Натуральное вращение
Формулы строения		
		+
		+
		+
		+
		+
		+

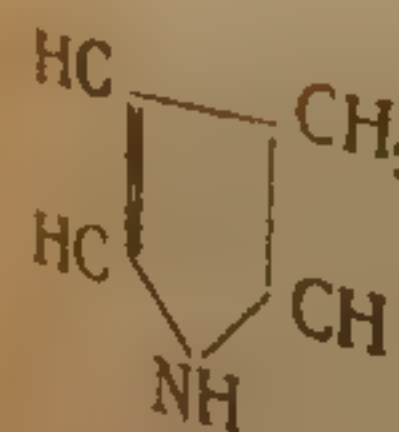
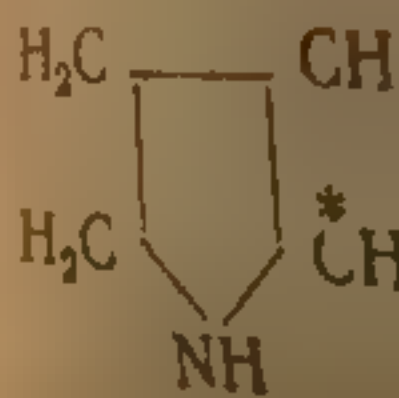
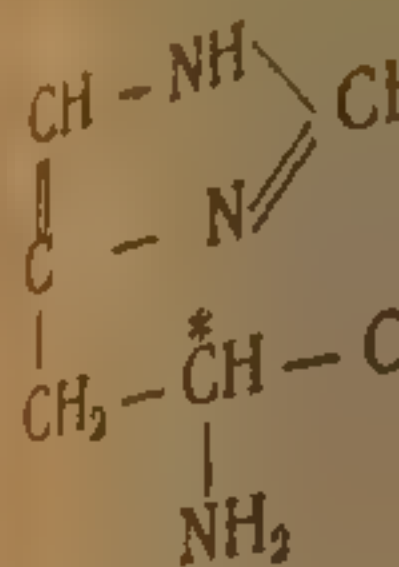
4. Все циклические замещенные аминокислоты (верхняя область) вращают влево.
5. Среди метилированных аминокислот, если CH₃ находится в β-положении, наблюдается правое вращение [изовалин, изолейцин], если в γ-положении — левое [лейцин].
6. Соединения изо-ряда в таблице отмечены значком <; в графике квадраты, отвечающие им, пересечены диагональю.
7. Оксигруппа отмечена значком °.
8. Обозначение циклических комплексов в аминокислотах следующее: Ф — фенильная группа, Y — индольная, H — имидазольная, Pг — пролиновая, Py — пирроловая.
9. Вертикальные ряды I, II, III, IV заключают в себе аминокислоты, генетически связанные между собой.

Наименование аминокислот	Нумерация аминокислот	Символы
Оксиндоламинопропионовая, или окситриптофан .	26	Y ⁹
10. Имидазольный ряд.		
Имидазоламинопропионовая, или гистидин	27	Hi
Тиоимидазоламинопропионовая, или тиогистидин	28	H ⁹ i
11. Пролиновый ряд.		
Пирролидинкарбоновая, или пролин	29	Pr
Оксипирролидинкарбоновая, или оксипролин . . .	30	Pr ^c
12. Дигидропиррол-α-аминопропионовая, или дигидро- пирролаланин	31	Pyl

Ниже, на стр. 138, та же система натуральных аминокислот приведена в графическом изображении; она может иметь не только мнемотехническое значение, но и дает возможность упрощенных обозначений, а именно цифрами и буквами, как самих аминокислот так и полипептидов а также показывает химико-генетические взаимоотношения между отдельными аминокислотами.

Пояснения к таблице и графику.

1. В центральном (или стержневом) гомологическом ряде все аминокислоты вращают вправо, за исключением лейцина 7, или Lz^c.
2. Ациклические замещенные аминокислоты (нижняя область) вращают влево, если заместителями являются OH-группа или HS-группа: горизонтальные ряды 2 и 7.
3. Влево вращает аспарагиновая кислота.

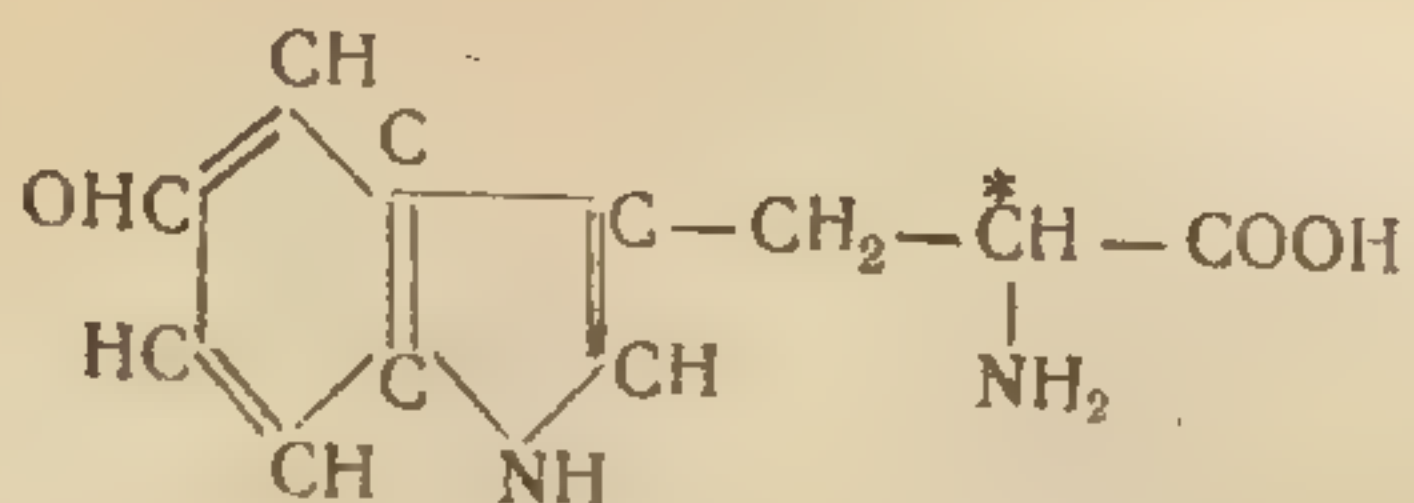


4. Все ц...
5. Среди...
6. Соеди...
7. Оксиг...
8. Обозна...
9. Вертик...

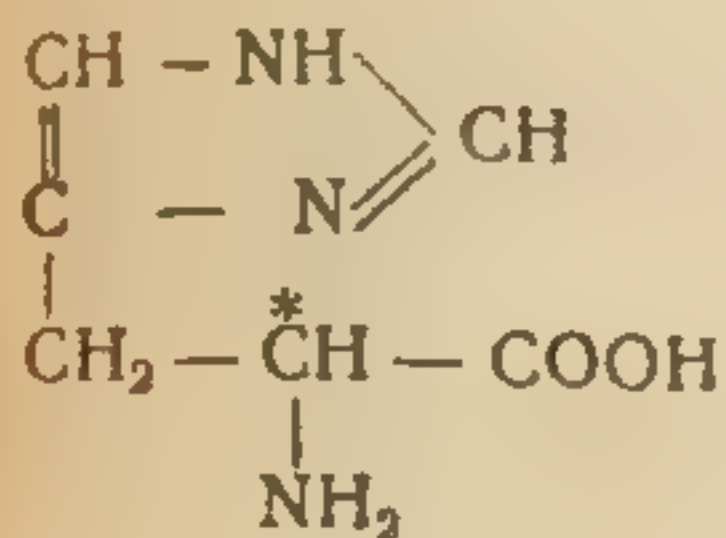
Формулы строения

Натуральное
вращение

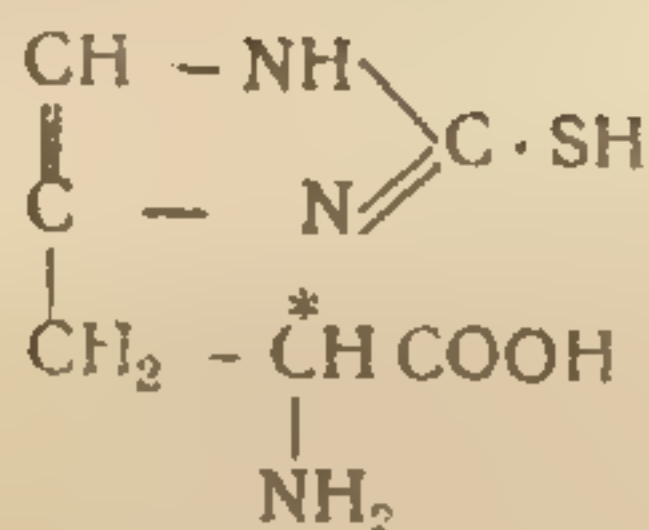
26

Y⁺

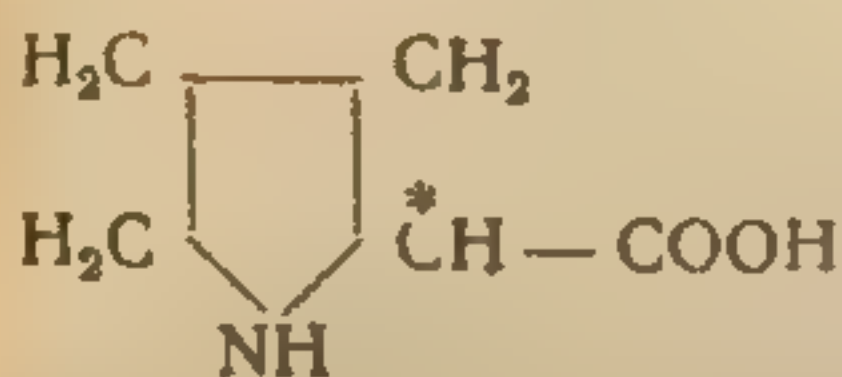
27

H⁺

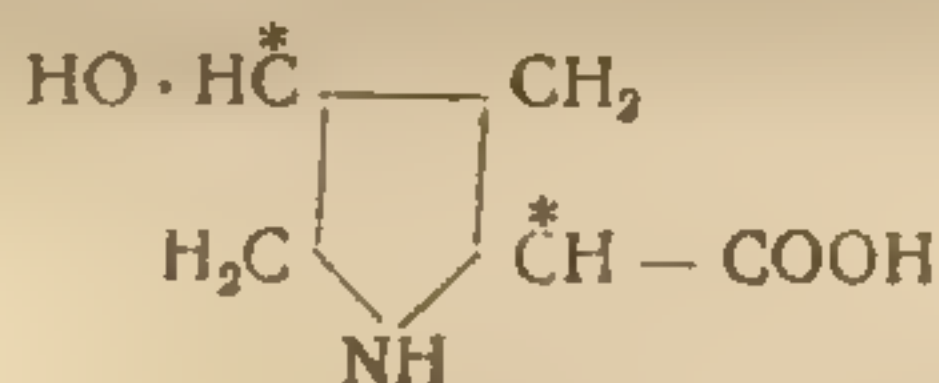
28

H⁺

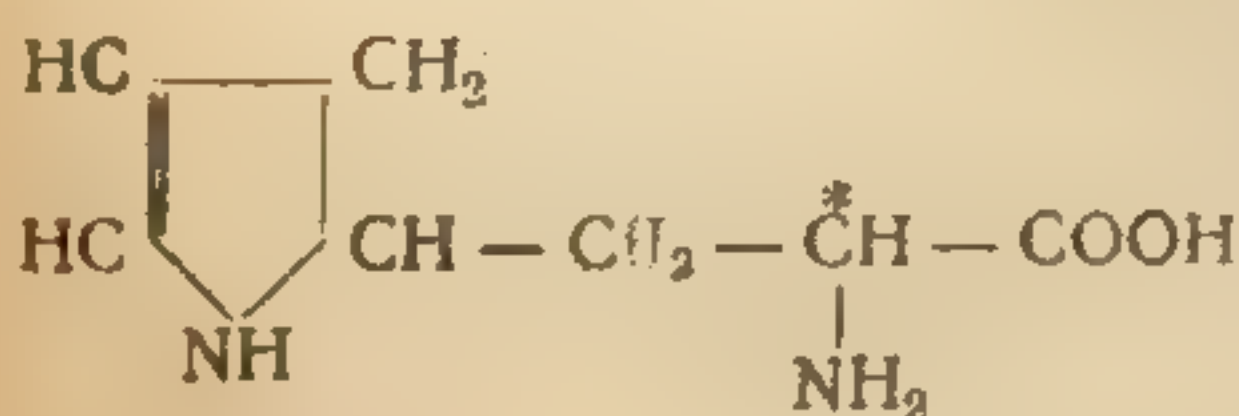
29

P⁺

30

P⁺

31

P⁺

4. Все циклические замещенные аминокислоты (верхняя область) вращают влево.

5. Среди метилированных аминокислот, если CH_3 находится в β -положении, наблюдается правое вращение [изовалин, изолейцин], если в γ -положении — левое [лейцин].

6. Соединения изо-ряда в таблице отмечены значком <; в графике квадраты, отвечающие им, пересечены диагональю.

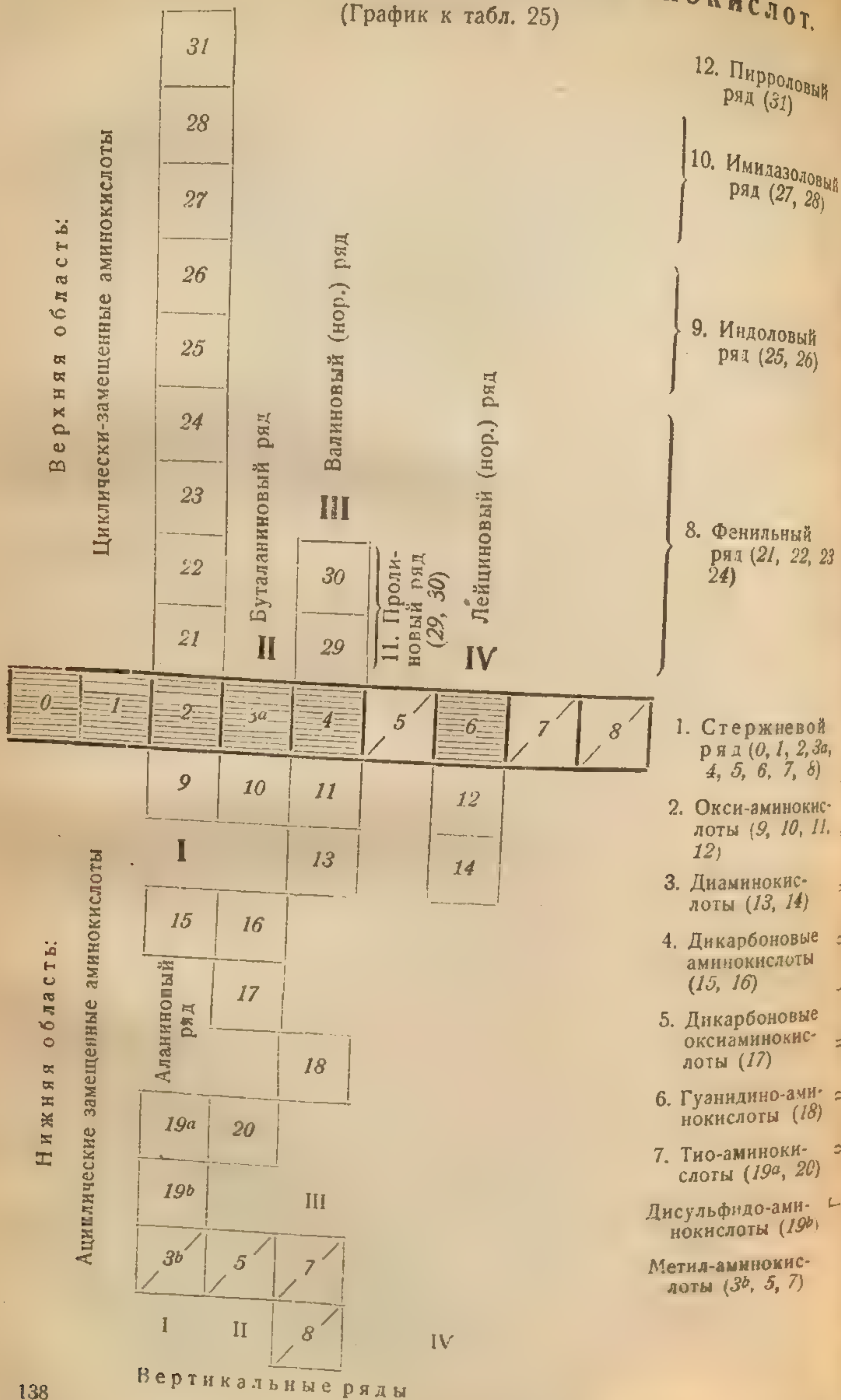
7. Оксигруппа отмечена значком \square .

8. Обозначение циклических комплексов в аминокислотах следующее: Ф — фенильная группа, Y — индольная, H — имидазольная, P⁺ — пролиновая, Py — пирроловая.

9. Вертикальные ряды I, II, III, IV заключают в себе аминокислоты, генетически связанные между собой.

Система натуральных аминокислот.

(График к табл. 25)



В стержневом ряду
аминовой, по той
в свободном виде, хо
жения белка, напри
тана, в виде гуаниди
Нижняя область с цифр
аминокислот с цифр
Верхняя область з
аминокислот с номер
из простейших амин
и обозначается, точн
обозначаются амина
остаток или глицил (с
обозначение 1'; дале
фенилаланил—21'; пр
Полипептид, напр.
значается весьма про
Химико-генет
аминокислотами
ской схеме весьма
ляются производным
и составляют верти
аланин (серин)—9;
тать аланином, заме
стеин—19, представ
фенилаланин, окси
оксифенилаланин, и
и оксиндолилалани
25 и 26, и, наконец
номера 27 и 28. К
с аланином. Ко
слоты, генетически
номер 3b, или из
как и аминокислот
Они могут однако
аминокислот норм
следующие аминок
оксиглутаминовая
Большое число
или норвалином
аминовалериановая
Глутаминовая кисл
способны превращ
CH₂—CH₂
OH—CO
H₂N—CH—CO
глутаминовая кислота
CH₂—CH₂
CH₂—CH₂
Ni—CH₂

(График к табл. 25)

Верхняя область:

Циклически-замещенные аминокислоты

31	
28	
27	
26	
25	
24	
23	
22	
21	

== Буталаниновъ рядъ

Валиновый (нор.) ряд

30	29
----	----

11. Проли-
новый ряд
(29, 30)

IV Лейциновый (нор.) ряд

0	1	2	3a	4	5	6	7	8
---	---	---	----	---	---	---	---	---

Нижняя область:

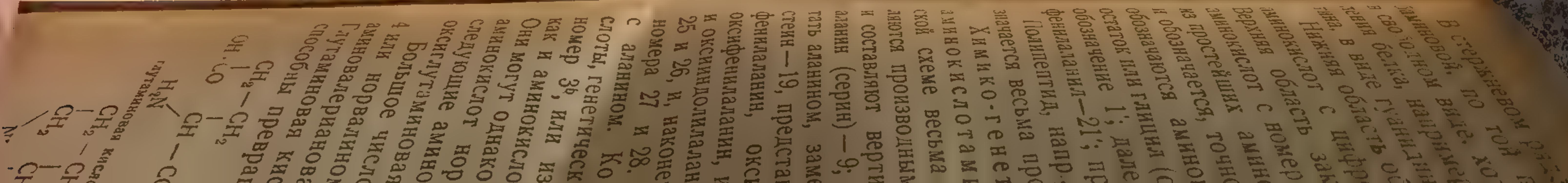
Ациклические замещенные аминокислоты

Аланиновый ряд		
I	19a	17
II	20	18
III	19b	
3b	5	7
8		

Вертикальные ряды

IV

- | | |
|--|--|
| 12. Пирроловый ряд (31) | |
| 10. Имидазоловый ряд (27, 28) | |
| 9. Индоловый ряд (25, 26) | |
| 8. Фенильный ряд (21, 22, 23, 24) | |
| 1. Стержневой ряд (0, 1, 2, 3a, 4, 5, 6, 7, 8) | |
| 2. Окси-аминокислоты (9, 10, 11, 12) | |
| 3. Диаминнокислоты (13, 14) | |
| 4. Дикарбоновые аминокислоты (15, 16) | |
| 5. Дикарбоновые оксиаминокислоты (17) | |
| 6. Гуанидино-аминокислоты (18) | |
| 7. Тио-аминокислоты (19a, 20) | |
| Дисульфидо-аминокислоты (19b) | |
| Метил-аминокислоты (3b, 5, 7) | |



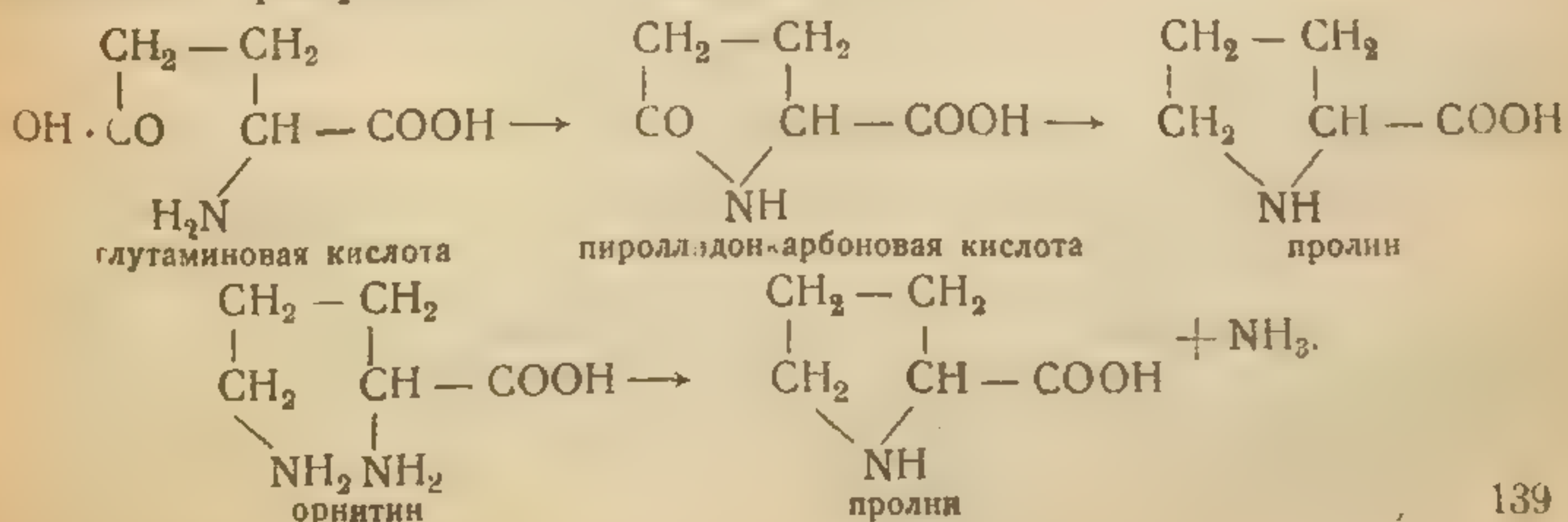
В стержневом ряде мы имеем 8 аминокислот, не считая карбаминовой, по той причине, что она не может существовать в свободном виде, хотя и входит в состав продуктов расщепления белка, например, в виде цитрулина или карбаминал-орнитина, в виде гуанидиновой группы аргинина и т. д.

Нижняя область обнимает 6 рядов ациклически замещенных аминокислот с цифровыми обозначениями от 9 до 20 номера. Верхняя область включает 4 ряда циклически замещенных аминокислот с номерами от 21 до 31. Таким образом, каждая из простейших аминокислот имеет свой номер, которым она и обозначается, точно так же этим номером со значком (прим) обозначаются аминокислотные остатки: например, глицильный остаток или глицил (остаток гликоколя) $\text{CH}_2(\text{NH}_2) - \text{CO} -$ имеет обозначение 1'; далее лейцил—7'; изолейцил—8', аргинил—18'; фенилаланил—21'; пролил—29' и т. д.

Полипептид, напр., глицилаланилтирозилизолейцилвалин обозначается весьма простой формулой: 1' · 2' · 22' · 8' · 5.

Химико-генетические взаимоотношения между аминокислотами показаны в выше приведенной графической схеме весьма наглядно. Большинство аминокислот являются производными аланина—аминокислоты с номером 2—и составляют вертикальный ряд I. Сюда принадлежит оксиаланин (серин)—9; аспарагиновая—15, которую можно считать аланином, замещенным в β-положении карбоксилем; цистеин—19, представляющий собой сульфгидро- или тиоаланин; фенилаланин, оксифенилаланин, диоксифенилаланин, диод-оксифенилаланин, или номера 21, 22, 23, 24, а также индолил и оксииндолилаланин (триптофан и окситриптофан), или номера 25 и 26, и, наконец, имидазолил и тио-имидазолил-аланины, или номера 27 и 28. Все эти аминокислоты генетически связаны с аланином. Ко II вертикальному ряду относятся аминокислоты, генетически связанные с номером 3^a или нор-буталанином; номер 3^b, или изоаминомасляная кислота не дает дериватов, как и аминокислоты 5, 7 и 8 не имеющие нормального строения. Они могут однако рассматриваться, как алкильные производные аминокислот нормального строения. К номеру 3^a примыкают следующие аминокислоты: оксибуталанин (10), глутаминовая (16), оксиглутаминовая (17), метионин (20).

Большое число аминокислот связано генетически с номером 4 или норвалином: это III вертикальный ряд,— а именно оксиаминовалериановая кислота (11), орнитин (13) ■ аргинин (18). Глутаминовая кислота (16), точно так же, как и орнитин (13), способны превращаться в пролин (29).



В первом случае из глутаминовой кислоты, посредством отщепления элементов воды происходит образование пирролидинового кольца, которое затем может быть редуцировано в пирролидиновое кольцо; во втором случае пролиновое кольцо образуется посредством отщепления аммиака из двух аминогрупп диаминокислоты¹⁾. Оксиглутаминовая кислота аналогичным образом может перейти в оксипролин. Так как пролин легко происходит из δ окси- α -аминовалериановой кислоты и из орнитина, то он принадлежит к III вертикальному ряду.

Аспарагиновую кислоту можно рассматривать также как β -аминокислоту, а глутаминовую — как γ -аминокислоту.

Лизин и оксиаминокапроновая кислота генетически связаны с норлейцином (IV вертикальный ряд). Аминокислоты, имеющие разветвленное строение (изо-ряд), не дают замещенных представителей среди продуктов расщепления белковых веществ, но они сами могут рассматриваться как метил-замещенные аминокислоты нормального строения.

Аспарагиновая кислота при декарбоксилировании дает β -аланин, т. е. принадлежит к аланиновому ряду.

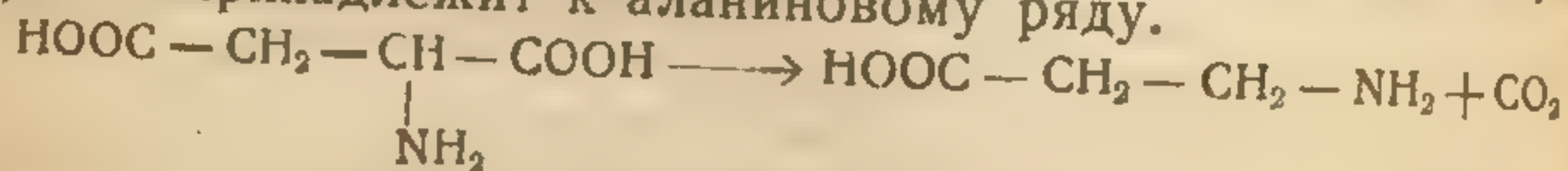


ТАБЛИЦА 26.

13-я группа. Высшие аминокислоты с числом углеродов выше 6.

Наименование кислоты	Формула	Число групп			Нахождение
		NH ₂	OH	COOH	
Оксиаминогептиловая	C ₇ H ₁₆ NO ₃	1	1	1	Гусиное перо
Диаминопимелиновая	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	2	—	2	Гусиное перо
Оксиаминсубериновая	C ₈ H ₁₄ NO ₅	1	1	2	Протеид печени
Диаминодиоксисубериновая	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₆	2	2	2	Протеид печени
Диаминooksизелаиновая	C ₉ H ₂₂ N ₂ O ₅	2	1	2	Гусиное перо
Диаминосебацಿನовая	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ O ₄	2	—	2	Гусиное перо
Диаминонандикарбоновая	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ O ₄	2	—	2	Гусиное перо
Диаминотриоксидодекановая	C ₁₂ H ₂₆ N ₂ O ₅	2	3	1	Казеин
Оксидиаминододекандикарбоновая	C ₁₂ H ₂₆ N ₂ O ₅	2	1	2	Казеин
Оксидиаминоундекандикарбоновая	C ₁₃ H ₂₈ N ₂ O ₅	2	1	2	Гусиное перо
Диаминоундекандикарбоновая	C ₁₃ H ₂₆ N ₂ O ₄	2	—	2	Эластин, гусиное перо
Тетраминоокситрикарбоновая	C ₂₇ H ₄₆ N ₄ O ₇	4	1	3	Гемоглобин
Тетраминотетраокситетракарбоновая	C ₂₁ H ₂₈ N ₄ O ₁₂	4	4	4	Коллаген
Триаминотетракарбоновая	C ₁₈ H ₃₅ N ₃ O ₈	3	—	4	Гусиное перо

¹⁾ Глутаминовая кислота в виде моносодиевой соли обращается на азиатском рынке под названием „Ajinomoto“ и „Maywesult“; эти препараты являются самыми удобными и самыми дешевыми источниками получения глутаминовой кислоты (Han). Ind. Eng. Chem. 21, 984, (1929).

Из протеина лупинов
делена Forstmann и E.
изобуталамин).
Из продуктов расщеп
зовали в виде медной со
Кроме 12 групп про
соединения, исх
собою атомов угл
держанием аминок
группа высших амин
ляются замещенными аз
углерода, 2) тем, что с
сколько аминогрупп, и
ляются одновременно
поликарбонowymi амин
Большинство этих а
ходки и требуют еще
повидимому они образ
диоксиперазинового
14-я группа — амин
группе, представляю
обмена, не встречены
лизатных смесей.

Это будут следующие

1) Метилгликоколь

или саркозин, находимый

2) Метилтирозин

или суринамин; встреча

3) Метилгистидин

входящий в состав ани
гистидина и β -аланина;

4) Метилорнитин

изомерный с лизином,
экстракте, в рыбном м

К 15-ой группе
аминокислоты, на

1) Цитрулин ил
продуктов трипти
среде (Mitsunori W

¹⁾ Biochem., Zeitsch
²⁾ Proc. Soc. Exp. B
³⁾ Biochem. 7

Из протеина lupin при ферментативном расщеплении была выделена Foremann и E. Abderhalden'ом ¹⁾ аминокислота (изобуталанин).

Из продуктов расщепления желатины Slyke и Rolson ²⁾ изолировали в виде медной соли дигидроксипирролаланин.

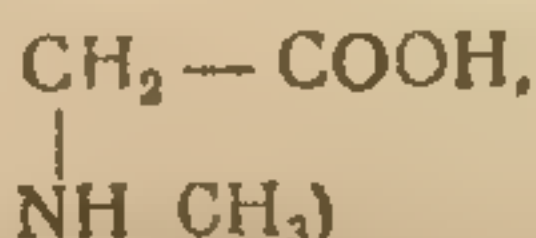
Кроме 12 групп простейших аминокислот, представляющих собою соединения, исходящие от стержневых аминокислот с содержанием атомов углерода, не превышающим 6, известна еще группа высших аминокислот, отличающихся 1) тем, что они являются замещенными аминокислотами с большим числом атомов углерода, 2) тем, что они, по большей части заключают по несколько аминогрупп, или оксигрупп, или карбоксилов, т. е. являются одновременно полиаминокислотами, полиоксикислотами, поликарбоновыми аминокислотами.

Большинство этих аминокислот представляют единичные находки и требуют еще дальнейшего подтверждения их строения; повидимому они образуются при расщеплении гетероциклов не диоксопиперазинового типа.

14-я группа — аминокислот, метилированных по α-аминогруппе, представляют собою биодериваты, продукты белкового обмена, не встреченные непосредственно среди веществ гидролизатных смесей.

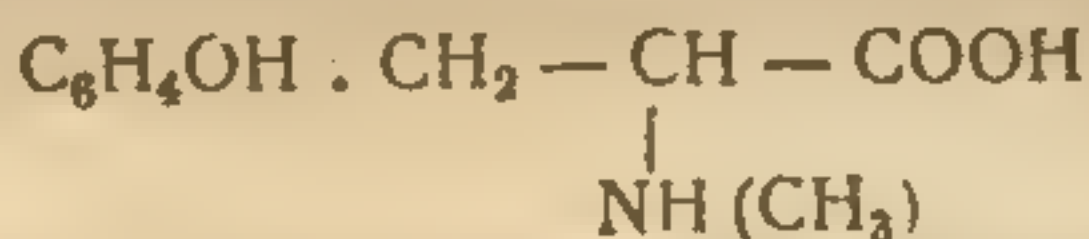
Это будут следующие соединения:

1) Метилгликоколь



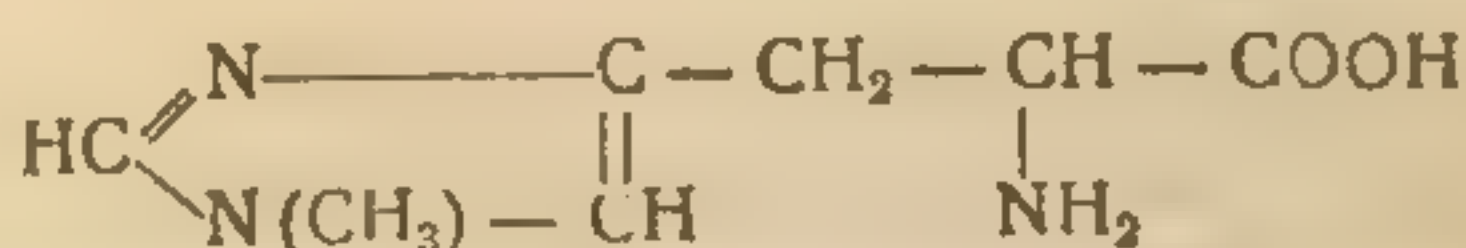
или саркозин, находимый в мышечной ткани;

2) Метилтирозин



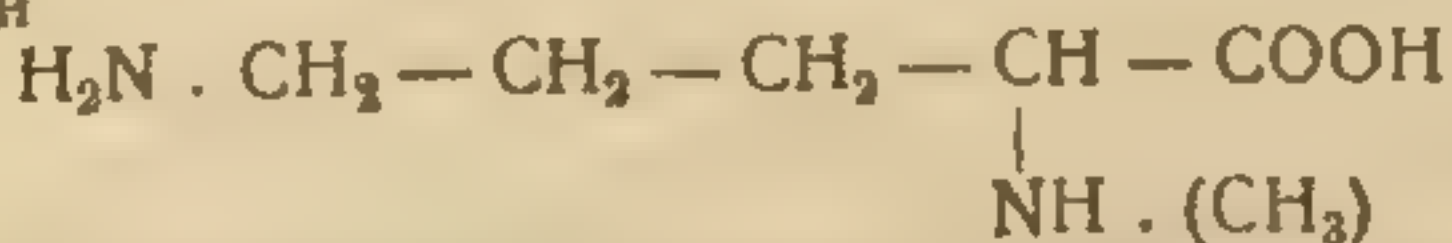
или суринамин; встречается в коре растения *Geoffroya surinamensis*;

3) Метилгистидин



входящий в состав ансерина-дипептида (метилкарнозина) состоящего из метилгистидина и β-аланина; находится в мышечной ткани;

4) Метилорнитин



изомерный с лизином, обнаружен в протеине клещевинного семени, мясном экстракте, в рыбном мясе (Winterstein).

К 15-ой группе можно отнести некоторые недавно открытые аминокислоты, на которых мы остановимся ближе.

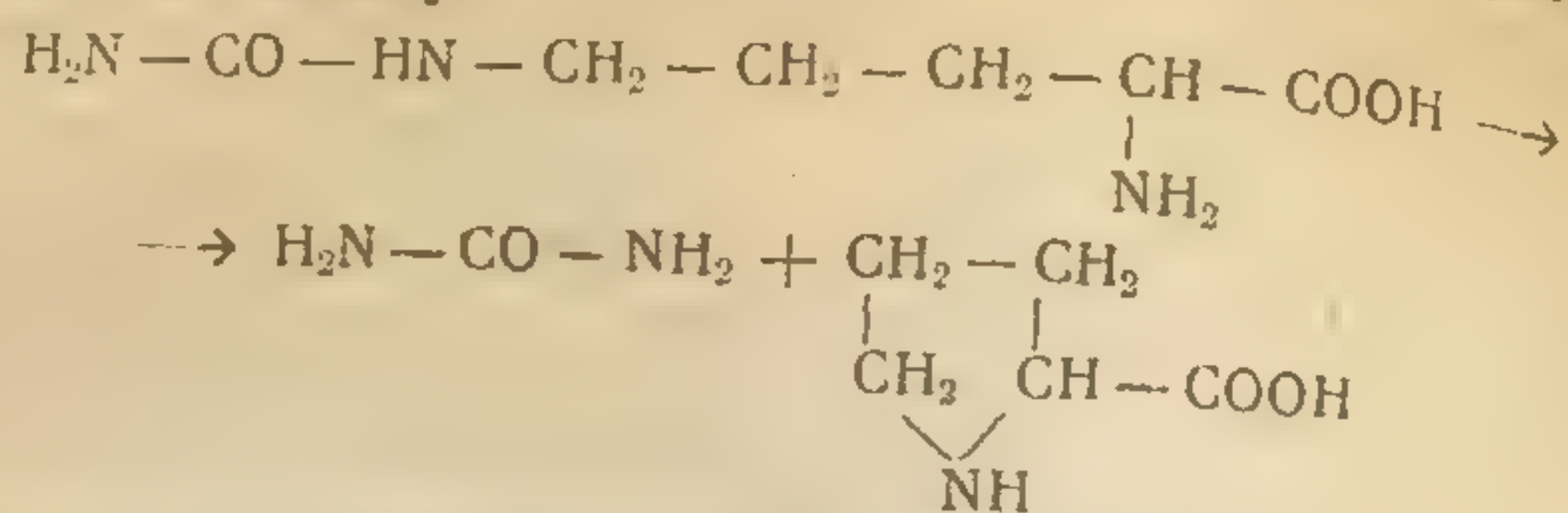
1) Цитрулин или δ-карбаминалорнитин был изолирован среди продуктов триптического переваривания казеина в нейтральной среде (Mitsunori Wada) ³⁾.

¹⁾ Biochemr., Zeitschr. 1913, I; Zeitschr. physiol. Chemie. 84 39; 272 (1913).

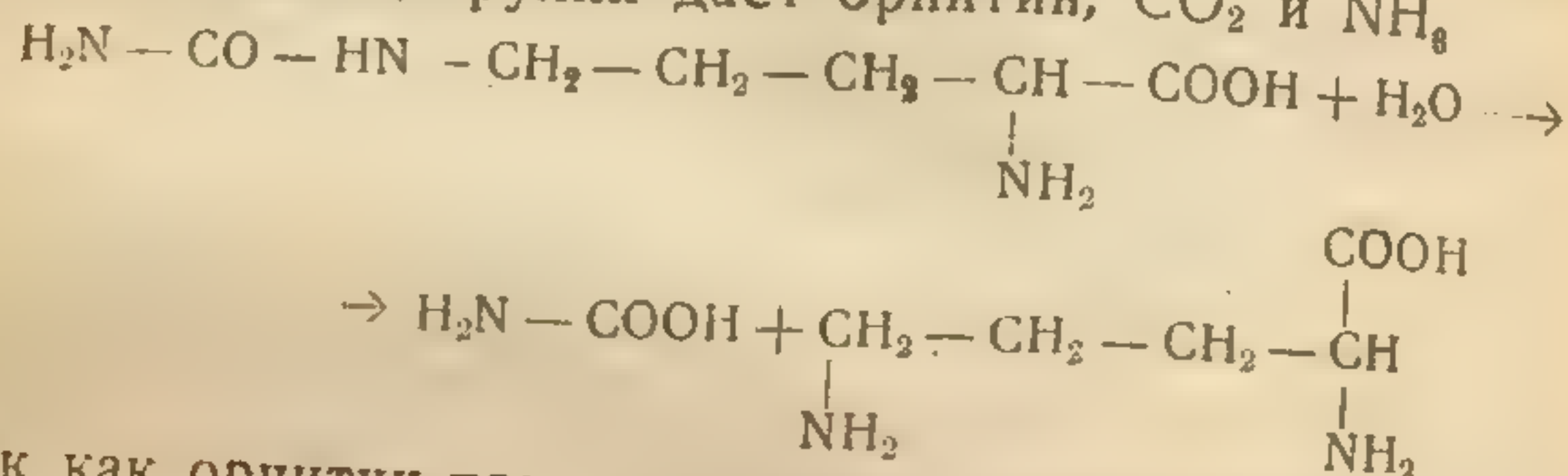
²⁾ Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 23, 23 (1925); Journ. biol. Chem, 78, 1928.

³⁾ Biochem. Zeit, 257, 1 (1933)

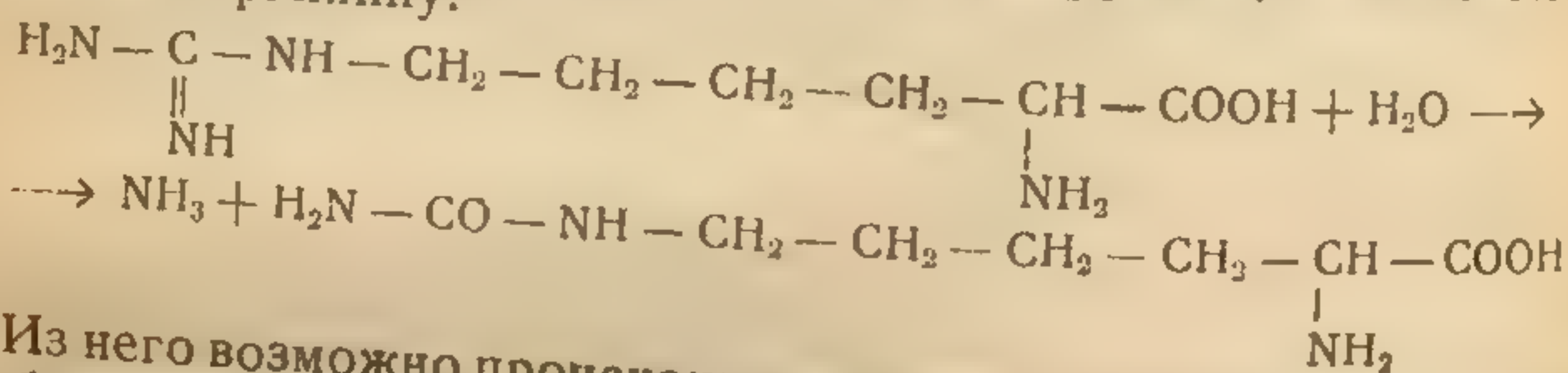
Цитрулин при нагревании с крепкими кислотами распадается на пролин и мочевину.



При этом мочевина разлагается на углекислоту и аммиак. Со щелочами цитрулин дает орнитин, CO_2 и NH_3 .



Так как орнитин при кипячении с концентрированными кислотами не превращается в пролин, и среди продуктов гидролиза вообще орнитин никогда не обнаруживается, то вполне возможно вторичное происхождение пролина из цитрулина, раз существование последнего является доказанным. Возможно также существование гомолога цитрулина, гомоцитрулина, соответствующего гомоаргинину:

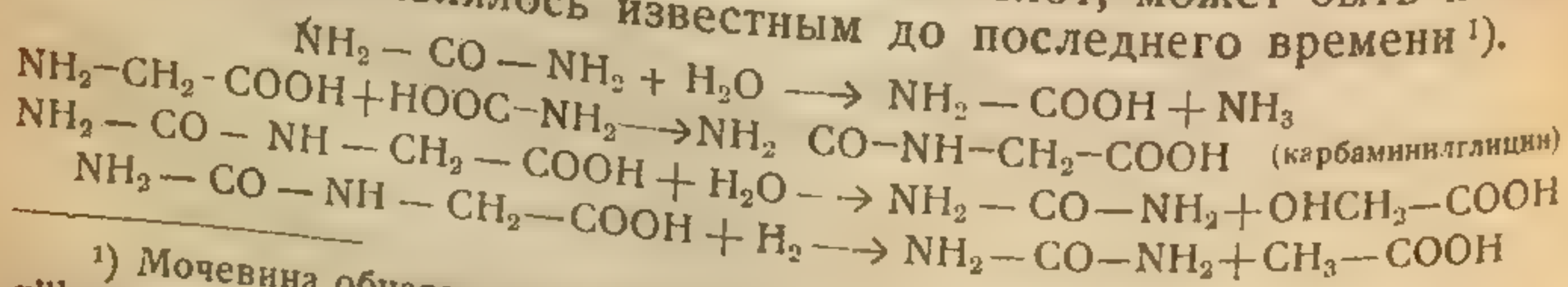


Из него возможно происхождение либо лизина, либо пиперидинкарбоновой кислоты.

Образование цитрулина из аргинина при гниении белка, наблюдавшееся Askergmann'ом, вероятно, происходит через орнитин, который затем испытывает карбаминилирование.

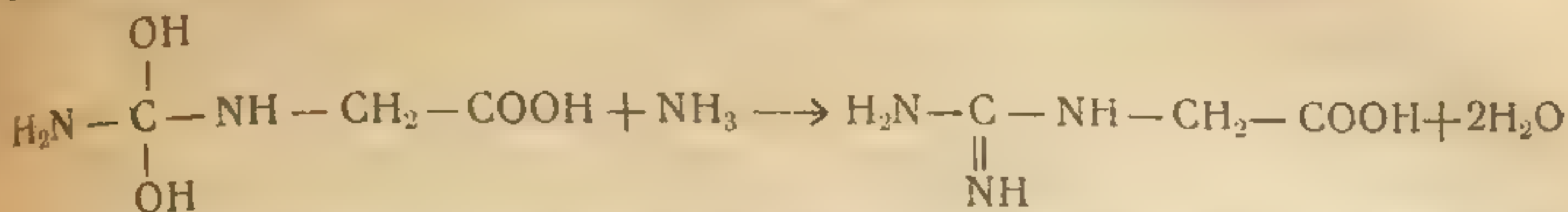
Карбаминилирование, повидимому, может иметь распространение и на другие аминокислоты, а не только на орнитин, и повести к образованию нестойких карбаминильных производных, которые затем распадаются на мочевину и оксикислоту или жирную кислоту; сама же мочевина превращается в карбаминовую кислоту или распадается на CO_2 и NH_3 .

Таким образом механизм реакций, имеющих место при микробных разложениях белка и аминокислот, может быть иным, чем это представлялось известным до последнего времени¹⁾.

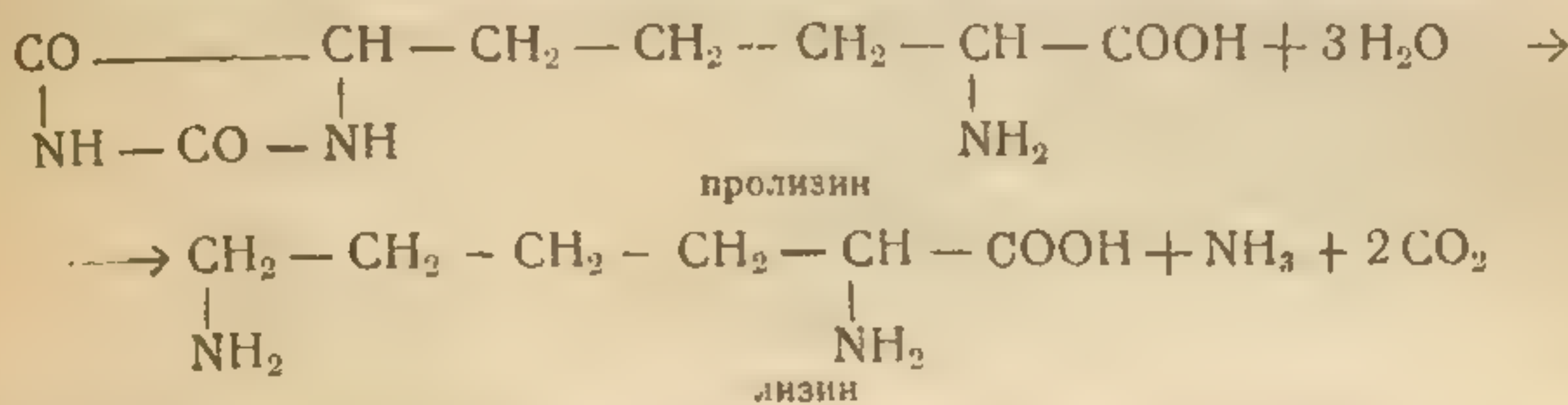


¹⁾ Мочевина обнаружена посредством ксантгидрола в клеточном соке *Aspergillus niger*, и в протоплазме *Penicillium glaucum*. (R. Fosse. L'urée, стр. 53).

Карбаминаминоуксусная кислота является, повидимому, источником происхождения гуанидилуксусной кислоты.

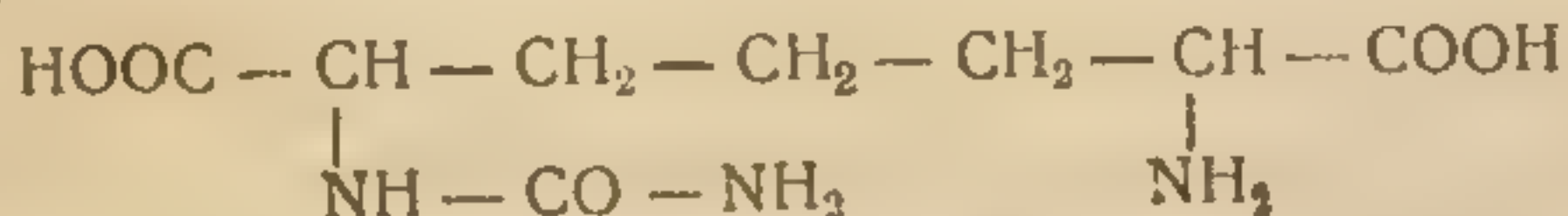


2) При триптическом переваривании казеина кроме цитрулина была выделена еще α -амино- δ -гидантоинвалериановая кислота или пролизин, который при действии концентрированных щелочей или кислот гидролизуется с образованием лизина.

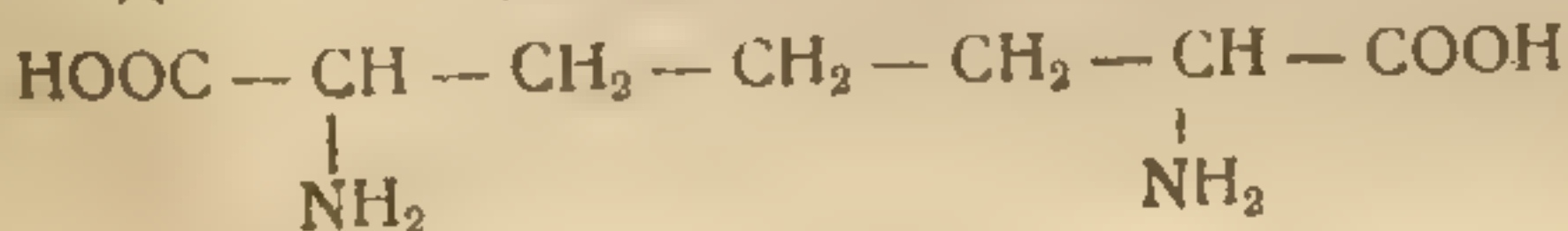


Пролизин при действии HJ превращается в α -аминопимелиновую кислоту $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ и затем в пимелиновую кислоту.

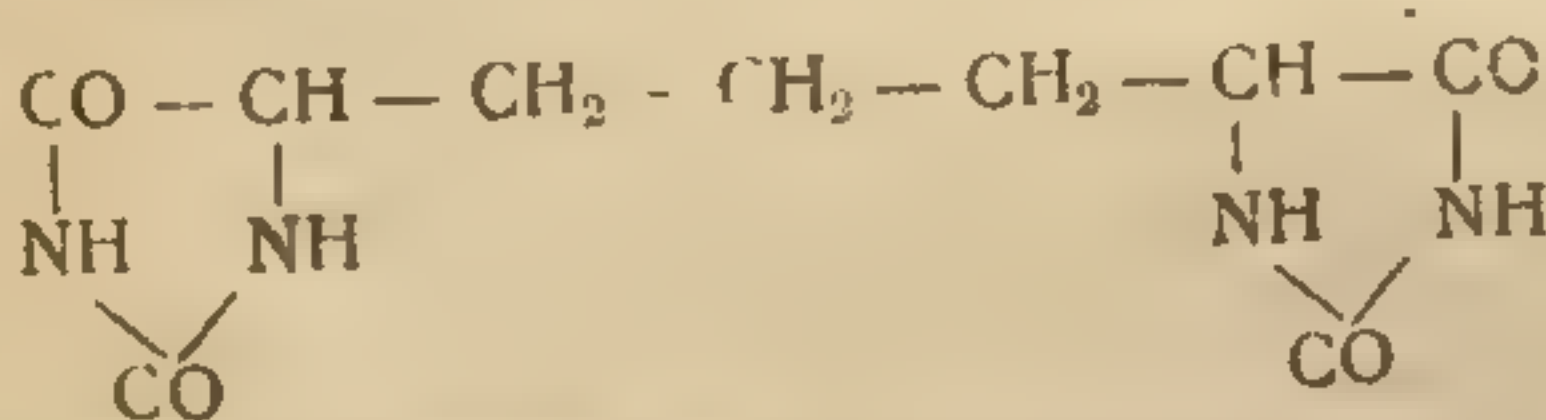
С $\text{Ba}(\text{OH})_2$ при 18° пролизин дает α -амино- α' -уреидопимелиновую кислоту



и затем переходит в $\alpha\alpha'$ -диаминопимелиновую кислоту



При конденсации с мочевиной пролизин образует триметил-ленгидантоин:



Он распадается при нагревании с баритом при образовании кадаверина.

Пролизин получается также при гидролизе желатины в насыщенном HCl 60% алкогольном растворе (Mitsunori Wada)¹⁾.

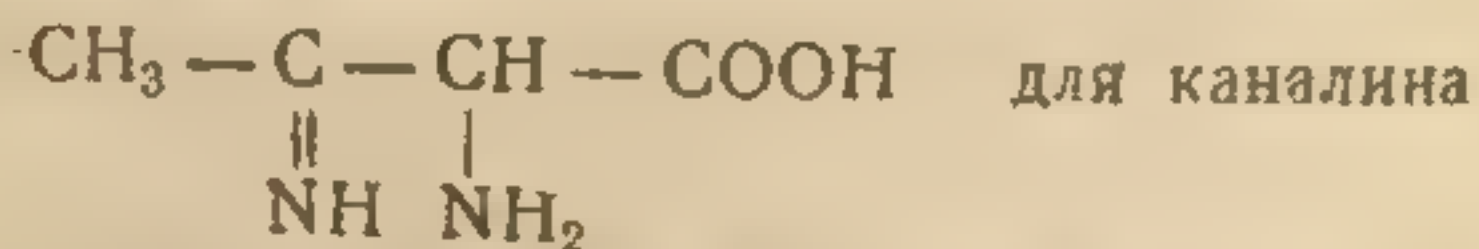
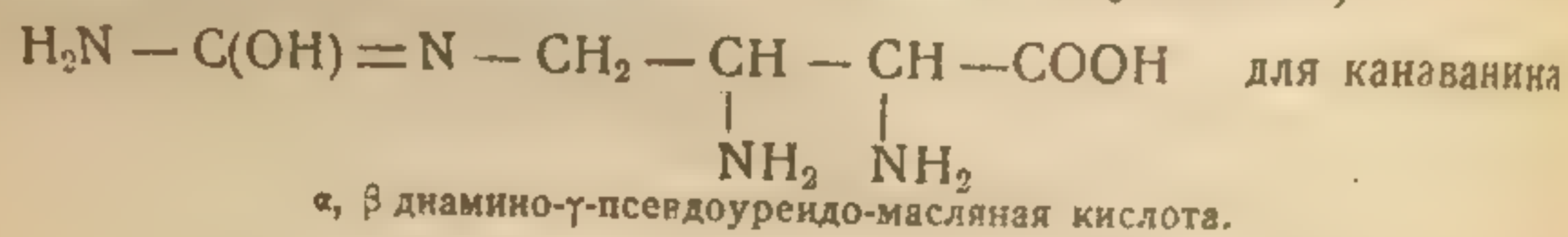
3) Из обезжиренной муки джек-бобов была выделена аминокислота состава $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$, названная канаванином, которая отщепляет мочевины при действии особого фермента печени канаваназы и переходит в аминокислоту $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ — каналин (M. Kitagawa и H. Yamada).

Канаванин имеет температуру плавления $182-133^\circ$, $\alpha_D^{17} = +8,09^\circ$; он показывает щелочную реакцию на фенолфталеин, содержит две аминогруппы, определяемые по Ван-Слайку и титруемые с формолом. Канаванин представляет собою диаминокислоту.

¹⁾ Blochem. Zeitschr., **262**, 57 (1933); **260**, 47 (1933); **257**, 1 (1933).

Она дает трибензоильное производное. Она не содержит уреидной группы, ибо реакция Schiff'a с фурфуралем негативна; она не разлагается при действии соды и барита подобно цитруллину. Щелочная реакция обусловлена наличием мочевины, ибо каналин имеет нейтральную реакцию; уреидная группа также нейтральна. Канаванин не содержит также и гуанидиновой группы, ибо при окислении перманганатом бария не получается гуанидина; реакция на аргинин с диацетилем и реакция Sakaguchi негативны; реакция пруссидный натр дает окрашивание только после инсоляции раствора. Половина азота отщепляется в виде мочевины и может быть определена в виде диксантилмочевины.

Каналин является моноаминокислотой; он содержит только одну аминогруппу, определяемую по Ван-Слайку и по Зеренсену. Он дает положительную реакцию Yaffè на креатинин, реакция Weyl'a отрицательна. Он дает дибензоильное производное и реакцию Nessler'a. Ближайшее строение канаванина и каналина не выяснено. Предположительно оно следующее¹⁾:

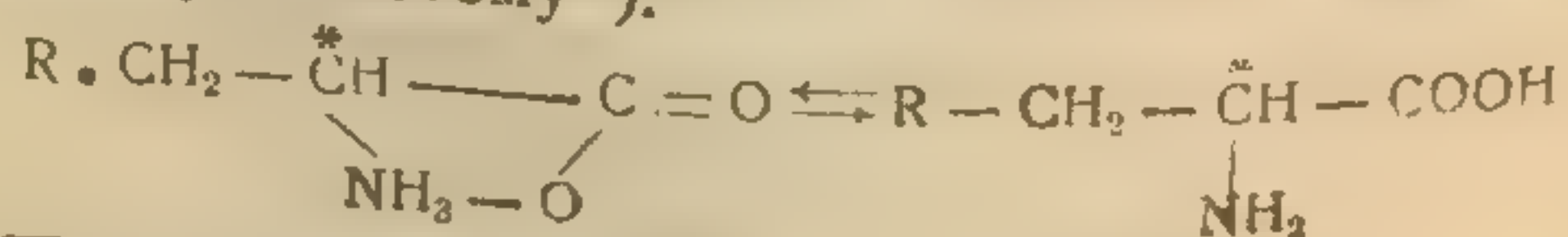


Наконец, были обнаружены оксизизин, встречающийся в растительных протеинах (Schryver, Buston) и биодериват триптофана $C_{13}H_{14}N_2O_5$ (Matsuoka и Yoshimatsu).

Таким образом, до настоящего времени выделено из белковых веществ до 59 различных аминокислот, принадлежащих к 15 различным группам.

5. Общие свойства аминокислот.

Аминокислоты представляют соединения, отличающиеся большой прочностью по отношению к химическим реактивам, и наоборот, легко распадаются под влиянием тканевых и микробных энзимов. Тщательно очищенные от примесей аминокислоты в условиях техники М. Дунп и Т. Вгорфу показывают более высокие температурные точки разложения, чем это принималось до сих пор, а именно: глицин $289-292^{\circ}$; *l*-тирозин $342-344^{\circ}$; *dl*-аланин 297° ; *dl*-фенилаланин $318-320^{\circ}$; *l*-лейцин 337° и т. д. Наличие в α -положении аминогруппы и карбоксила сообщает аминокислотам одновременно свойства основания и свойства кислоты, которые отчасти нейтрализуют друг друга внутримолекулярно, образуя внутреннюю соль, которая диссоциирует, создавая следующего рода равновесную систему²⁾:



¹) Journ. Biochemistry, **16**, 339 (1932).
²) Journ. Biol. Chem., **99**, 221 (1933).

Вследствие этого ацидиметрическое определение аминокислот невозможно в водном растворе, и удается лишь в спиртовом или ацетоновом растворе, когда не происходит взаимного связывания аминогруппы и карбоксила.

Harris использовал поведение аминокислот по отношению к формальдегиду для доказательства цвиттерионного строения аминокислот. Титрационные константы аминокислот изменяются по направлению уменьшения основности в растворах формальдегида. Константы NaHO-титрования только для аминокислот уменьшаются от формальдегида. Поэтому титрование аминокислот с NaHO—это реакция аминогрупп аминокислот, а не их карбоксил¹⁾.

Доказательством цвиттерионной природы аргинина и гистидина является нахождение трех титрационных констант диссоциации; и именно p_k для аргинина 13,0, 9,09 и 2,18 соответствующих гуанидо-, amino- и карбоксильной группам, и трех p_k для гистидина 8,95, 5,98 и 1,78, соответствующих аминогруппе, имидазоловой и карбоксильной группам (Th. Birch и L. Harris)²⁾.

Рацемизация аминокислот.

Все аминокислоты, за исключением гликоколя и изобуталанина, обладают способностью вращать плоскость поляризации, т. е. существуют по меньшей мере в трех модификациях, в виде левого и правого антиподов и рацемата. В продуктах расщепления белковых веществ встречается лишь один из стереоизомеров, различный для каждой аминокислоты, так называемый натуральный оптический изомер. Рацемические формы (димеры) являются продуктами вторичных реакций, сопровождающих гидролитическое воздействие; рацемизация особенно легко происходит под влиянием щелочей.

За исключением глицина и изобуталанина все α -аминокислоты обладают асимметрическим углеродом и вращают плоскость поляризации или вправо или влево. Аминокислоты, входящие в состав протеинов, показывают определенное вращение, которое является натуральным.

Будучи нагреты с баритом, а также под влиянием иных агентов, аминокислоты, пептиды, циклопептиды и протеины утрачивают свое вращение и становятся рацемическими.

Рацемизация или взаимный переход оптических антиподов не является общим свойством всех оптически деятельных веществ, а обуславливается особенностями строения оптически активных соединений (W. Hüchel)³⁾.

Рацемизация происходит по большей части с чрезвычайной легкостью, а иногда и самопроизвольно при обычной температуре (ауторацемизация). Однако существуют оптически деятельные

¹⁾ M. Levy. Journ. Biol. Chem. **99**, 767 (1933); N. Bjerrum. Zeit. physik. Chem., **104**, 147 (1923); L. Harris. Biochem. Journ., **24**, 1080 (1930).

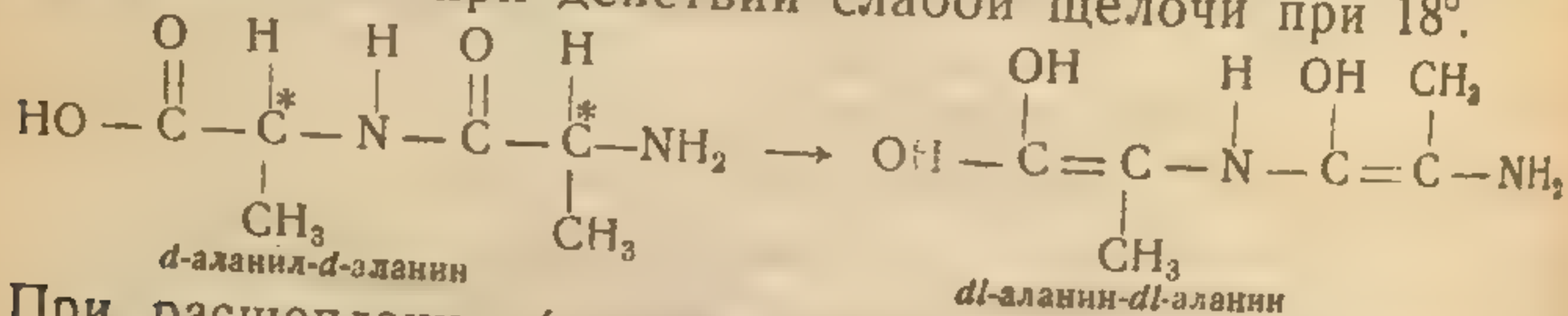
²⁾ Proc. Roy. Soc. London, B. **95**, 440 (1923). Там же **104**, 413 (1929); Journ. Chem. Soc., **123**, 3294 (1923); Biochem. Journ. **24**, 564 (1930).

³⁾ W. Hüchel. Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 1931.

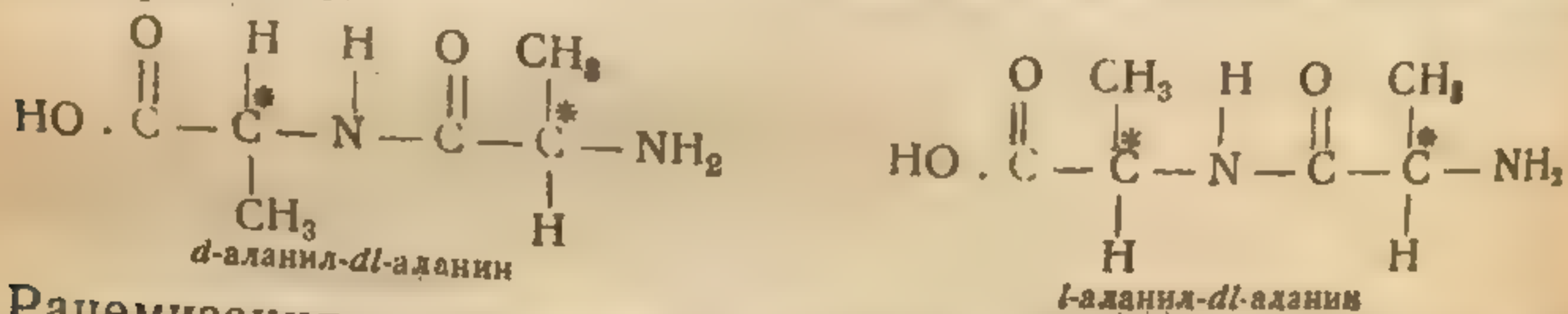
вещества, неспособные испытывать рацемизацию, напр. метил-фенилхлороуксусная кислота и ее эфиры и др. (Th. Wagner¹⁾). Для объяснения сущности рацемизации были высказаны два воззрения: 1) согласно теории Вернера²⁾ атомные группы, соединенные с асимметрическим углеродом совершают периодические колебания (осцилляции), при чем они могут занимать симметрические положения, соответственные строению антиподов; 2) согласно теории десмотропных превращений (Mac Kenzie) рацемизация вызывается образованием промежуточных таутомерных соединений (кет-энольная таутомерия), при наличии подвижного водорода у асимметрического углеродного атома. Кроме двух вышеупомянутых теорий были предложены и иные объяснения процесса рацемизации (A. Holleman, E. Beilmann, J. Gadamer, J. Nef, В. Белов)³⁾.

Согласно Dakin'у рацемизация вызывается таутомерными перемещениями в молекуле, при чем исчезает асимметричность углерода; например, кето-форма переходит в эноль-форму.

Подобное перемещение (энолизацию) испытывает, например, *d*-аланил-*d*-аланин при действии слабой щелочи при 18°.

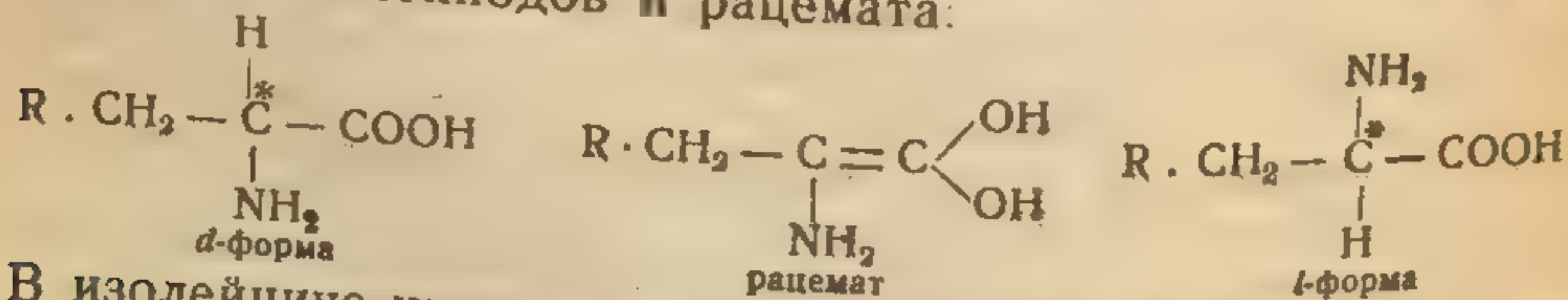


При расщеплении (резолуции) такого рацемата происходит кетонизация энольной *dl*-формы, причем возникают в одинаковом числе как *d*-, так и *l*-антиподы, различно ориентированные в пространстве.



Рацемизация и вторичная резолуция могут совершаться в природных условиях, равно как под влиянием ферментов, например, превращение *l*-тирозина и *l*-триптофана в *d*-тирозин и *d*-триптофан под влиянием вальденазы (Fränkel).

Для аминокислот можно следующим образом представить себе конфигурацию антиподов и рацемата:



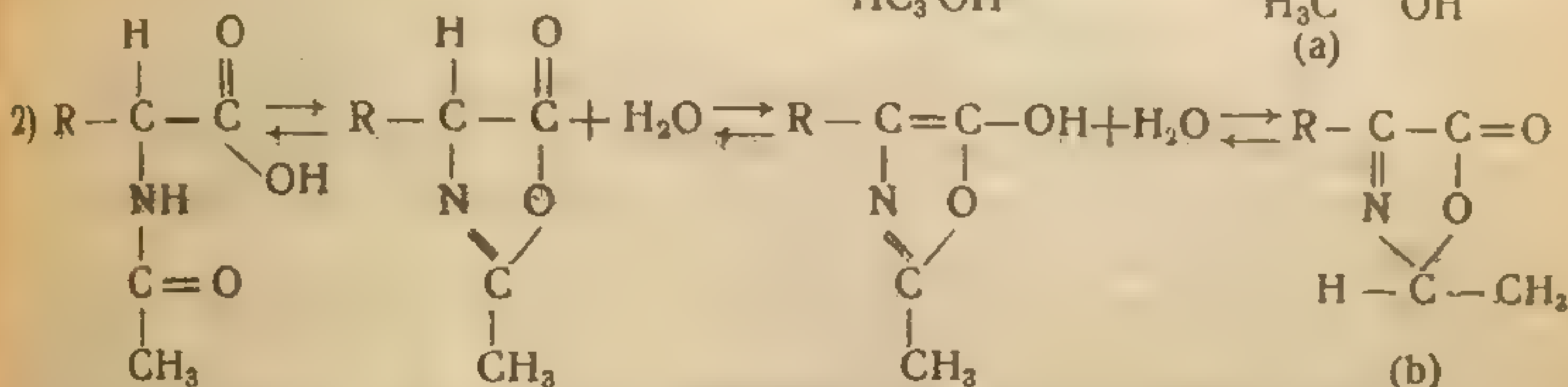
В изолейцине имеется два асимметрических углерода и соответственно с этим два левых и два правых изомера.

¹⁾ Monatshefte Chem., 53—54, 791 (1929).

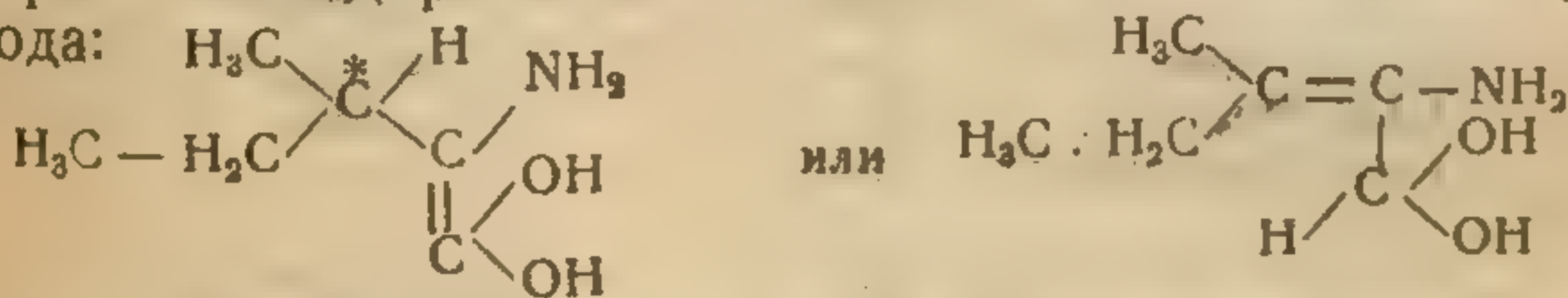
²⁾ A. Werner. Stereochemie, 1904; A. Werner. Neuere Anschauungen aus dem Gebiete anorganischer Chemie, 1920. G. Wittig. Stereochemie, 1930; S. Goldschmidt. Stereochemie, 1933.

³⁾ Houben-Weyl. Die Methoden der organischen Chemie, II, 1092 (1925); Журнал общей химии, том III (65), 7 (1933).

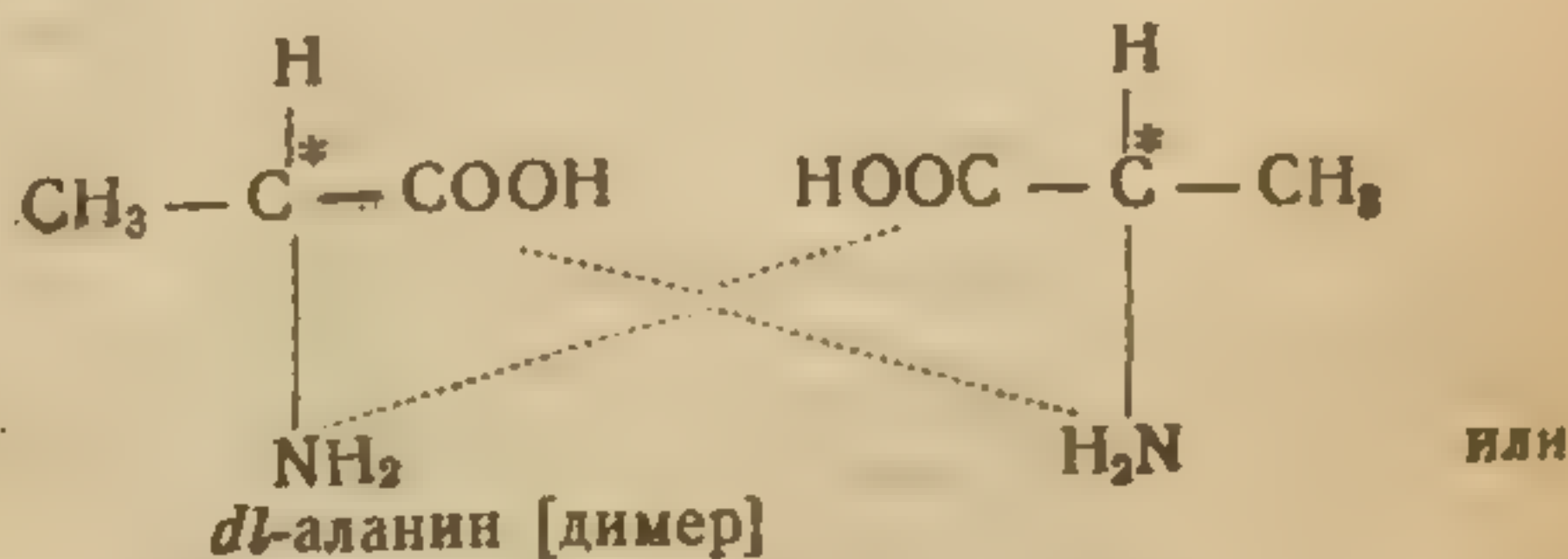
Ацетилцистин, рацемизируясь, разлагается с выделением серы и H_2S .

$$\begin{array}{c}
 \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \quad \text{O} \\
 | \quad | \quad || \\
 \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{N}-\text{CO}-\text{CH}_3
 \end{array}
 \rightleftharpoons
 \begin{array}{c}
 \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \quad \text{O} \\
 | \quad | \quad || \\
 \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}-\text{C} \\
 | \quad | \\
 \text{N}-\text{C}-\text{O} \\
 | \\
 \text{HC}_3\text{OH}
 \end{array}
 \rightleftharpoons
 \begin{array}{c}
 \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\
 | \quad | \\
 \text{H}_2\text{C} \quad \text{C}=\text{COH} \\
 | \quad | \\
 \text{N}-\text{C}-\text{O} \\
 | \quad | \\
 \text{H}_3\text{C} \quad \text{OH}
 \end{array}
 \quad (a)$$


Рацемат изолейцина может иметь следующие конфигурации, в которых ликвидирован либо один, либо оба асимметрических углерода:



Разделение рацемата на энантиоморфные формы посредством активных адкалоидов можно себе представить следующей схемой (1, 2, 3, 4):

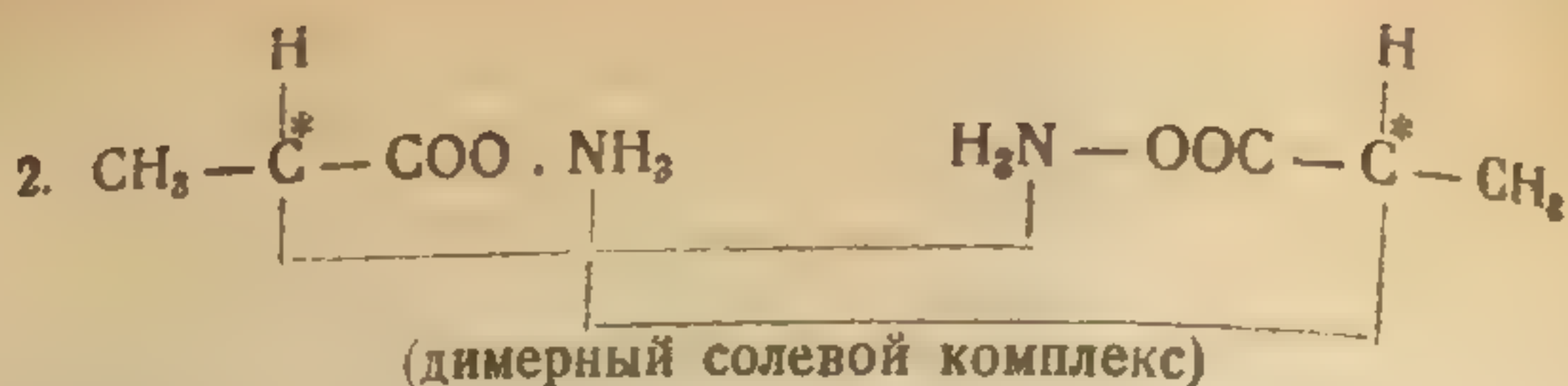


²⁾ Berichte Deut. chem. Ges. **66**, 1073 (1933); Zeit. physiol. Chem., **218**, 129 (1933).

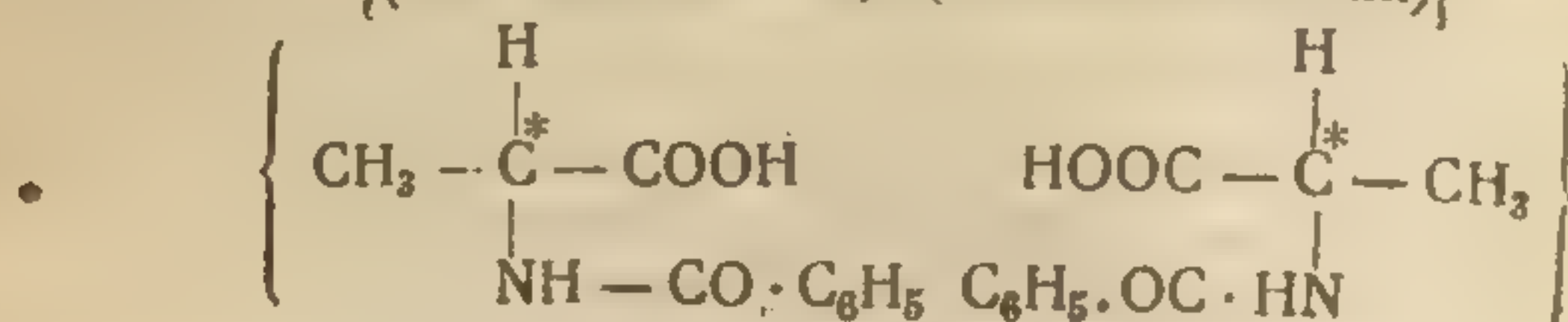
³⁾ Biochem. Zeit. **203**, 280 (1928); Lieb. Ann. **458**, 76 (1927); Journ. Biol. Chem.

37, (1931).

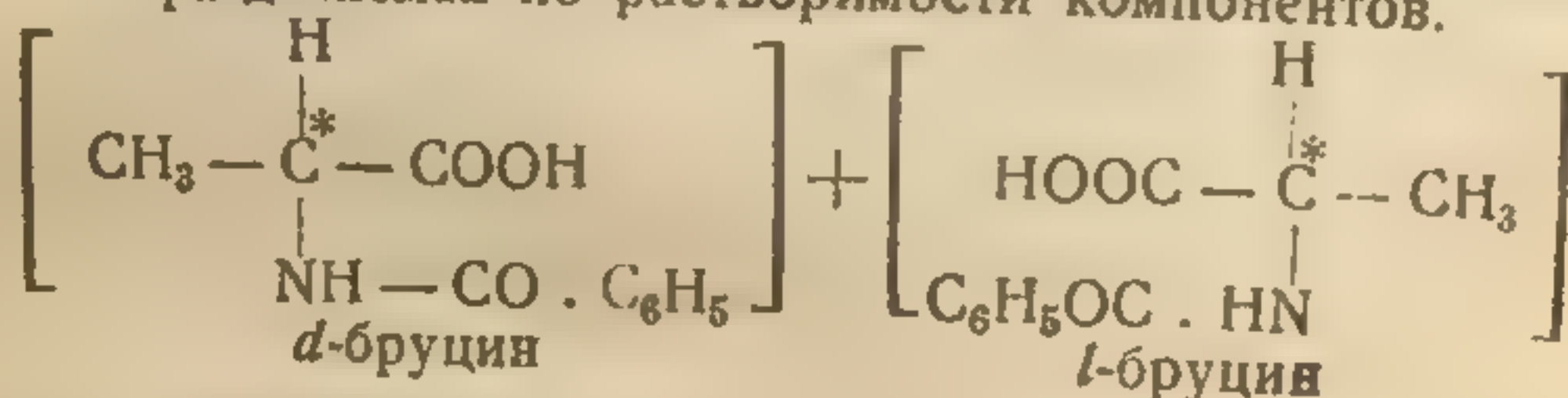
⁴) Biochem. Journ. **23**, 1178 (1929).



3. Комплексное соединение (по дополнительным валентностям)
 {(d-бензоил-аланин). (l-бензоил-аланин)}



4. Физическая смесь (d-бензоилаланин-d-бруцина) и (l-бензоилаланин-d-бруцина),
 разделяемая по растворимости компонентов.



Величины вращения плоскости поляризации $[\alpha]_D$ являются характерными константами для каждой аминокислоты, пептида, циклопептида, протеина; но эти $[\alpha]_D$ варьируют в зависимости от природы растворителя и температуры.

В следующей таблице приведены $[\alpha]_D$ для различных аминокислот¹⁾.

ТАБЛИЦА 27.

Название аминокислоты	Температура	Растворитель	$[\alpha]_D$
d-аланин	22°	вода	+ 2,7°
l-серин	20°	"	- 6,83°
d-валин	20°	"	+ 6,42°
l-лейцин	25°	"	- 9,84°
d-изолейцин	20°	"	+ 9,58°
d-норлейцин	20°	"	+ 4,5°
l-аспарагиновая к.	20°	"	+ 4,36°
	70°	"	0
d-глутаминовая к.	90°	"	- 1,86°
d-лизин	25°	"	+ 12,62°
l-цистин	20°	"	+ 14,6°
	15°	1% NH ₃	- 103,0°
l-фенилаланин	20°	11% HCl	- 205,9°
l-тирозин	20°	вода	- 35,1°
	20°	21% HCl	- 8,07°
l-триптофан	20°	4% HCl	- 13,2°
	20°	вода	- 33,0°
l-гистидин	20°	NaHO	+ 5,27°
l-пролин	20°	вода	- 39,44°
l-метионин	20°	"	- 77,40°
	20°	"	- 7,2°

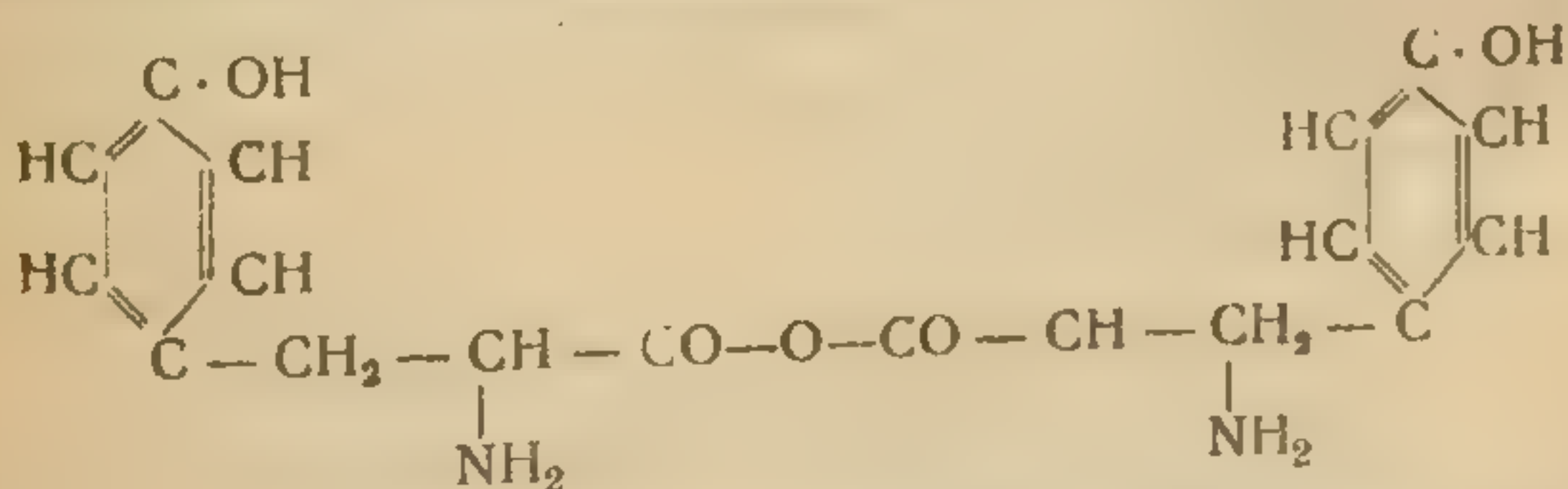
¹⁾ Н. Н. Mitchell и Т. S. Hamilton. The Biochemistry of the aminoacids; G. Kortüm Neuere Forschungen über die optische Aktivität chemischer Moleküle, Stuttgart, 1932.

По конфигурации натуральный изовалин, как низший гомолог лейцина, по исследованиям Р. Karrer'a и F. van der Nuyts Veer¹⁾, представляется *l*(+)-валином. На это дают указания ацильные дериваты эстеров как лейцина, так и валина: в обоих рядах наблюдается последовательность уменьшения величин вращения при замещении ацил-эстерапаратолуол-сульфо- или пара-нитробензоил- или бензол-сульфо- или бензоил- или β -нафталин, сульфогруппами.

Превращение оптических антиподов друг в друга может быть осуществлено при помощи бромистого нитрозила. Это так называемое Вальденово перемещение происходит таким образом: например, *d*-аланин при действии бромистого нитрозила NBrO дает *l*- α -бромпропионовую кислоту, которая, при действии аммиака, переходит в *l*- α -аминопропионовую кислоту или в *l*-аланин. Скорости аминирования бромзамещенных жирных кислот значительно разнятся между собой у кислот нормального и изо-ряда. На этом основании возможно было обнаружить, например, норвалин в присутствии валина. В лейциновой фракции глобина Е. Абдергальден и Л. Бан нашли норвалин, переводя смесь норвалина, изовалина и лейцинов в бромзамещенные валериановую, изовалериановую и капроновую кислоты и определяя скорости их аминирования 25% аммиаком при 18° и 37° посредством скорости отщепления брома, определяемого по способу Фольгарда.

Обнаружение норвалина и смеси с изовалином, лейцином и изолейцином достигается путем обработки бромзамещенных кислот с триметиламином и получение золотой соли триметилнорвалина. Этим же методом платиновых и золотых солей триметилбетаинов возможно различение норлейцина, лейцина и изолейцина (Е. Abderhalden и S. Beckmann)²⁾.

Стереомерные перемещения аминокислот, например, *l*-тирозина и *l*-триптофана в ненатуральные *d*-тирозин и *d*-триптофан наблюдались Френкелем под влиянием весьма продолжительного триптического переваривания казеина. Этот процесс совершается под влиянием особого фермента, названного вальденазой, при чем одновременно имеет место образование ангидрида за счет карбоксилов двух аминокислот.



Аналогично вышенанписанному ангидриду тирозина получают ангидриды фенил-аланина и триптофана. С ациклическими замещенными аминокислотами такого рода карбоксильной ангидризации не происходит.

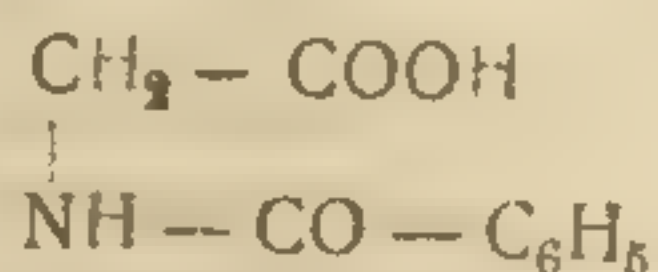
¹⁾ Helv. chim. Acta 15, 736 (1932).

²⁾ Zeit. physiol. Chem. 207, 93 (1932).

6. Производные аминокислот.

Дериватами, или производными аминокислот называются продукты замещения их какими-либо радикалами, причем эти замещения могут происходить как по месту нахождения карбоксила, так и по месту аминогрупп.

В организме обнаружены следующие натуральные дериваты аминокислот: 1) бензоил-гликоколь, или гиппуровая кислота в моче травоядных:



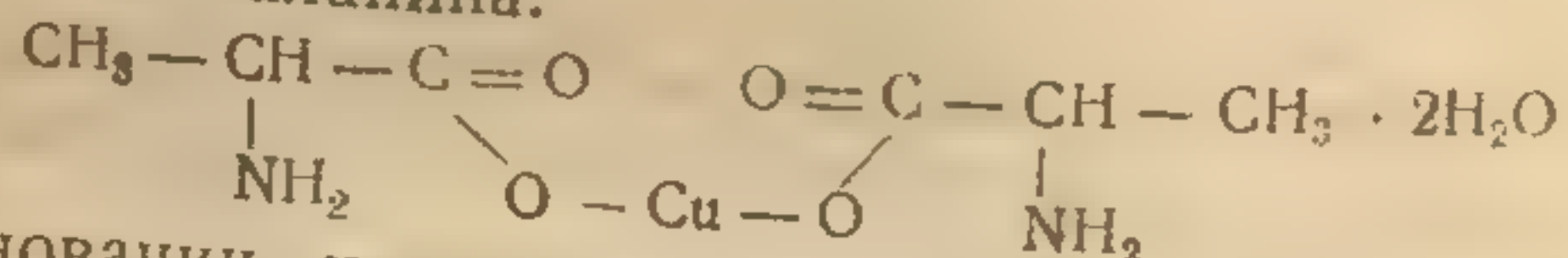
Он находится и в тканях, ибо из них может быть изолирован особый фермент, гистоцим, расщепляющий гиппуровую кислоту на гликоколь и бензойную кислоту; 2) дибензоил-орнитин в выделениях птиц; 3) δ -карбаминалорнитин или цитрулин, выделенный М. Wada из сока дыни и из казеина. Бензойная кислота может возникнуть при окислении фенилаланина.

Из многочисленных синтетически-полученных дериватов аминокислот наиболее характерны следующие:

А. Дериваты аминокислот по карбоксилу.

1. Аминокислоты при нагревании их в водном растворе со свежеприготовленной $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или CuCO_3 дают интенсивно окрашенные в синий цвет растворы медных солей аминокислот. Эти соединения часто используются для изолирования и отождествления аминокислот по содержанию в них меди, азота и по их растворимости и по содержанию в них кристаллизационной воды.

Медная соль аланина:



На основании измерений потенциала, спектров абсорбции и точек замерзания растворов медных солей глицина и аланина Н. Borsook и К. Thimann¹⁾ установили несколько типов сочетаний атома меди с ацильными остатками:

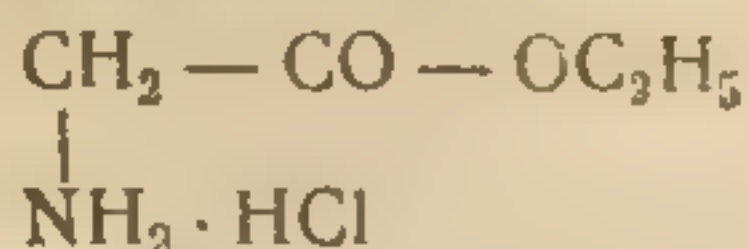
Составные остатки:			
$\text{Cu}(\text{глицин})_2$	стабильная	при pH	: 0,5 — 2,5
$\text{Cu}_2(\text{глицин})_3$	"	"	" 7,0
$\text{Cu}(\text{глицин})_2$	"	"	" 5 — 8,0
$\text{Cu}(\text{аланин})_2$	"	"	" 8 — 12,0
$\text{Cu}_2(\text{аланин})_3$	стабильная	при pH	: 0,5 — 2,5
$\text{Cu}(\text{аланин})_3$	"	"	" 2,5 — 6,0
или $\text{Cu}_2(\text{аланин})_5$	"	"	" 5,0 — 9,0
$\text{Cu}(\text{аланин})_3$	"	"	" 8 — 11

Тирозин и диоксифенилаланин не дают прочных медных солей. Медные соли пролина и изолейцина растворимы в метиловом, этиловом и бензиловом спирте. Соли лейцина почти совершенно нерастворимы в воде. Соль аспарагиновой кислоты растворяется только в кипящей воде.

¹⁾ Journ. Chem, **98**, 702 (1932).

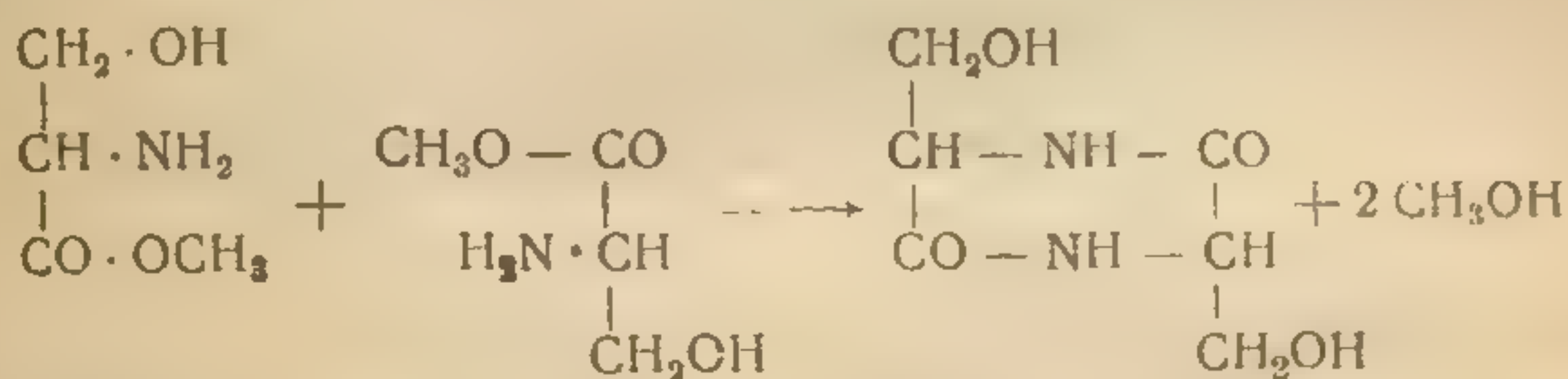
2. Аминокислоты со спиртами метиловым, этиловым, пропиловым и т. д. дают эстеры, имеющие выраженный характер оснований и образующие кристаллические хлоргидраты, пикраты пикролонаты и т. д. В свободном виде эстеры некоторых аминокислот способны при сильном разрежении (в 0,5—1 мм рт. ст.) перегоняться без разложения, на чем основан метод их разделения (Э. Фишер).

Хлоргидрат эстера гликоколя



имеет температуру плавления 144°.

Метиловый эстер серина при хранении самопроизвольно уплотняется в циклическое соединение, производное диоксипиперазина.



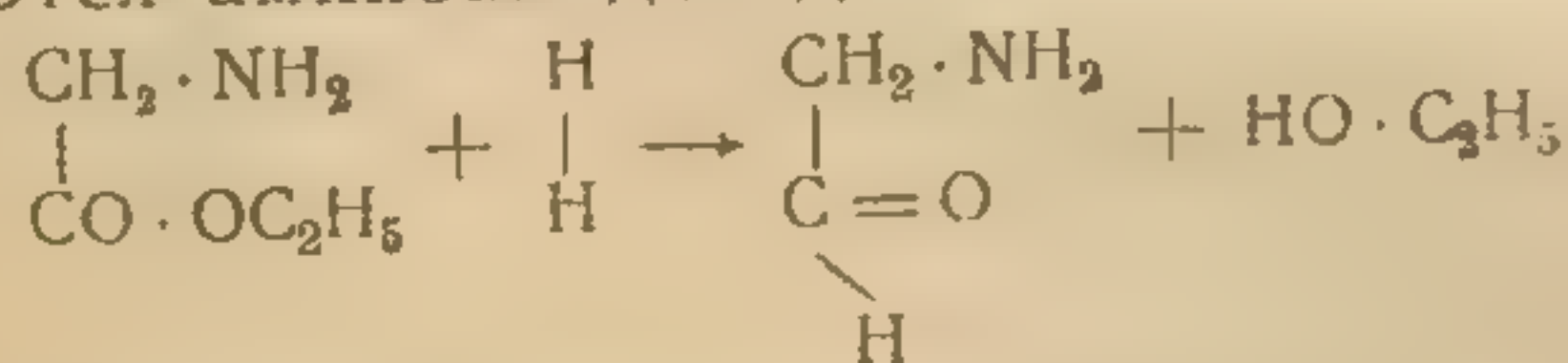
Аналогичное производное образует этиловый эстер фенилаланина при нагревании.

Диаминокислоты труднее дают эстеры и их соли; их свободные эстеры не способны перегоняться. Дикарбоновые аминокислоты образуют эстеры по обоим карбоксилам.

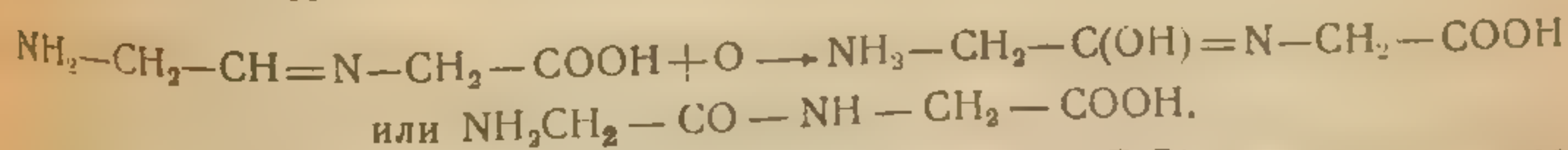
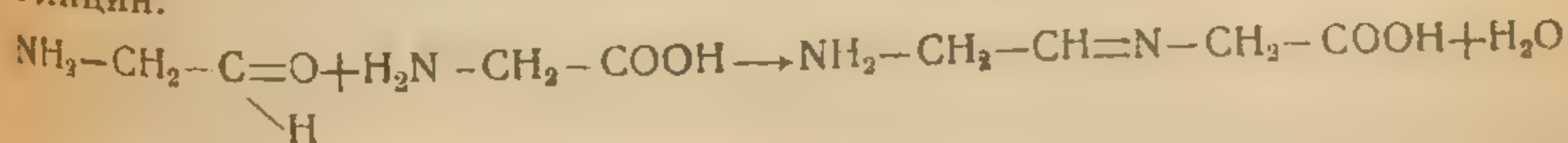
Эстеры глицерола и аминокислот получены М. Weizmann'ом и L. Haskelberg'ом.

Аминоглицериды растворимы в воде и нерастворимы в эфире, лигроине и хлороформе. Получены, например, глицил и аланилглицериды, напр., α,dl-аланил-α',β-дистеарин¹⁾.

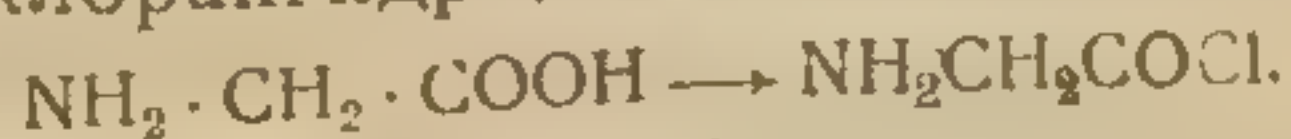
3. При восстановлении эстеров аминокислот амальгамой натрия получают аминоальдегиды.



Аминоацетальдегид с гликоколем образует дипептид глицилглицин:



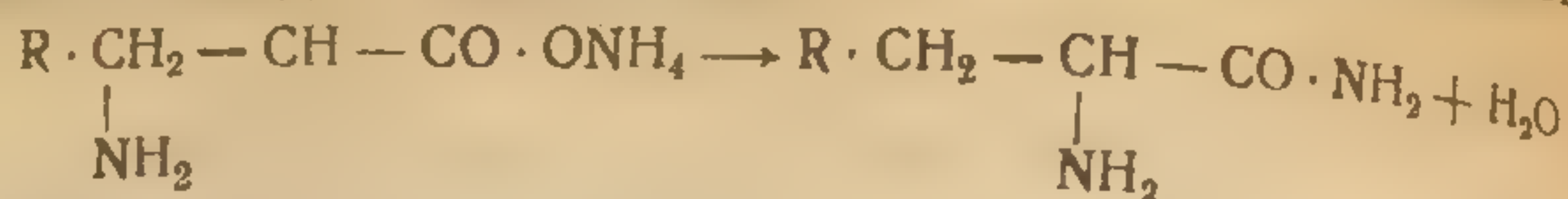
4. При действии хлористого ацетила и PCl₅ аминокислоты превращаются в хлорангидриды аминокислот:



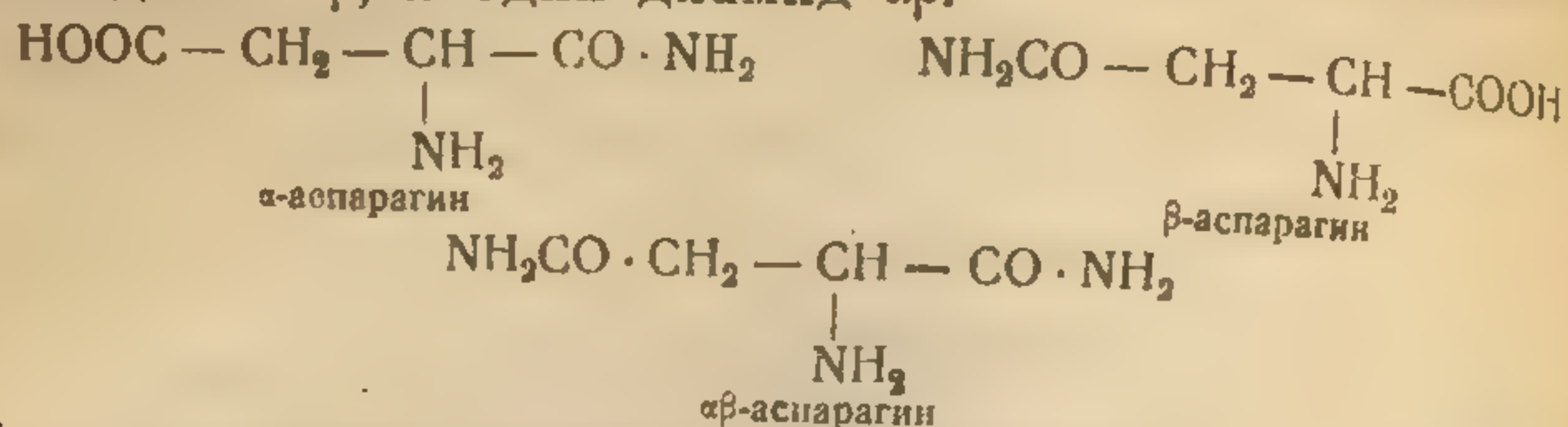
Эти производные приобрели большое значение при синтезах полипептидов.

¹⁾ Bull. Soc. chim. Fr., (4) 51, 59—72 (1932); Chemisches Zentralblatt 1929, II, 1524.

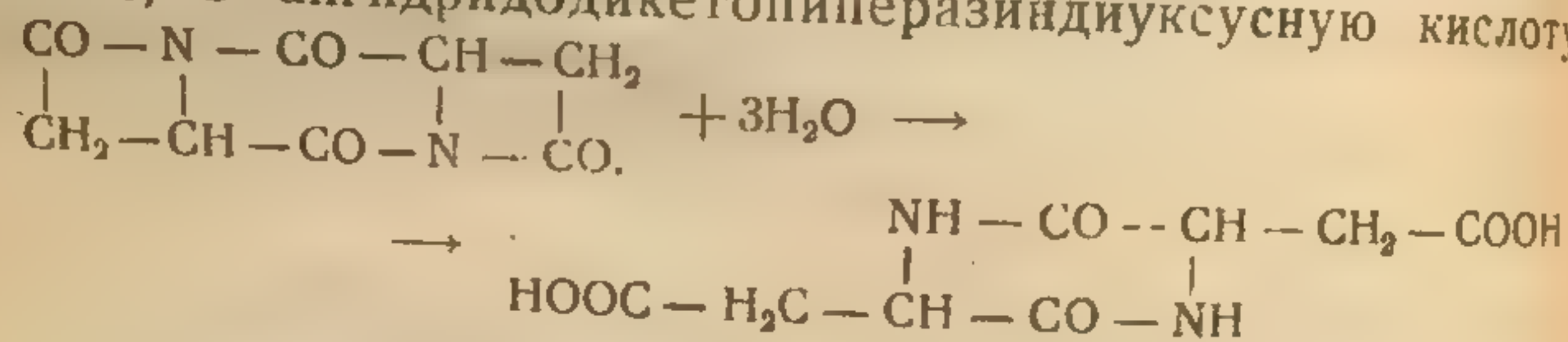
5. Путем отщепления частицы воды от аммонийной соли получают амиды аминокислот



Аспарагиновая кислота дает при этом три соединения: два моноамида α и β , и один диамид $\alpha\beta$.

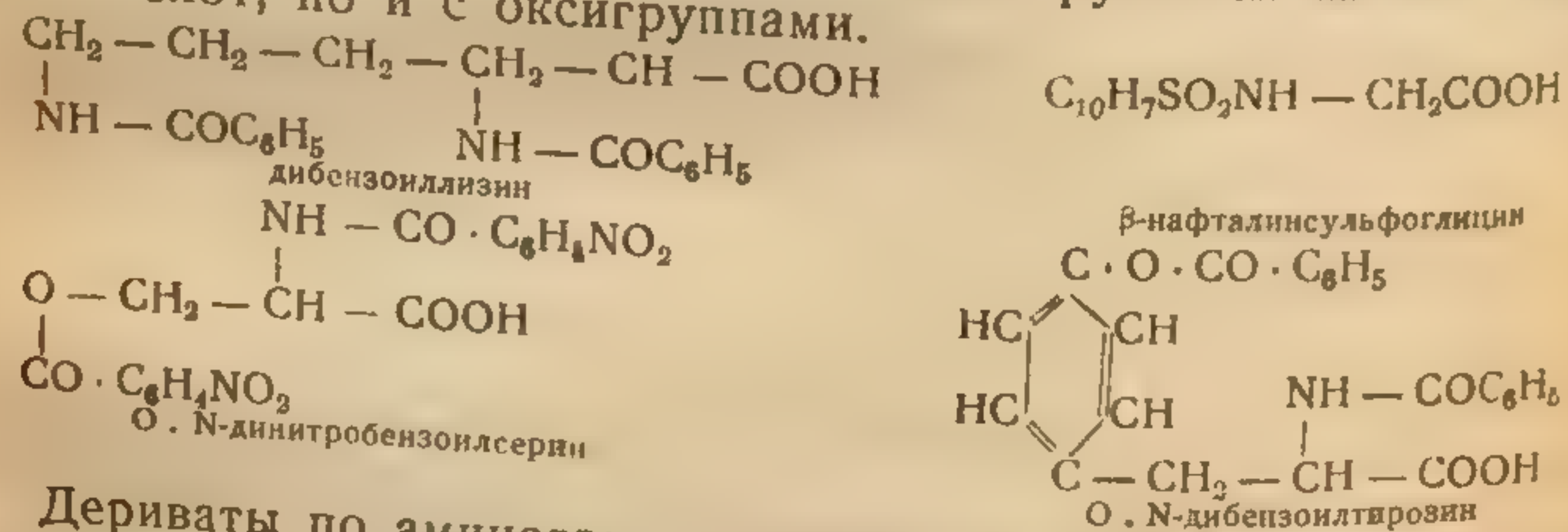


При кипячении левовращающего аспарагина с баритовой водой происходит рацемизация и образование аспарагилааспарагиновой кислоты, которая при 210° переходит в циклическое соединение, в ангидридодикетопиперазиндиуксусную кислоту:



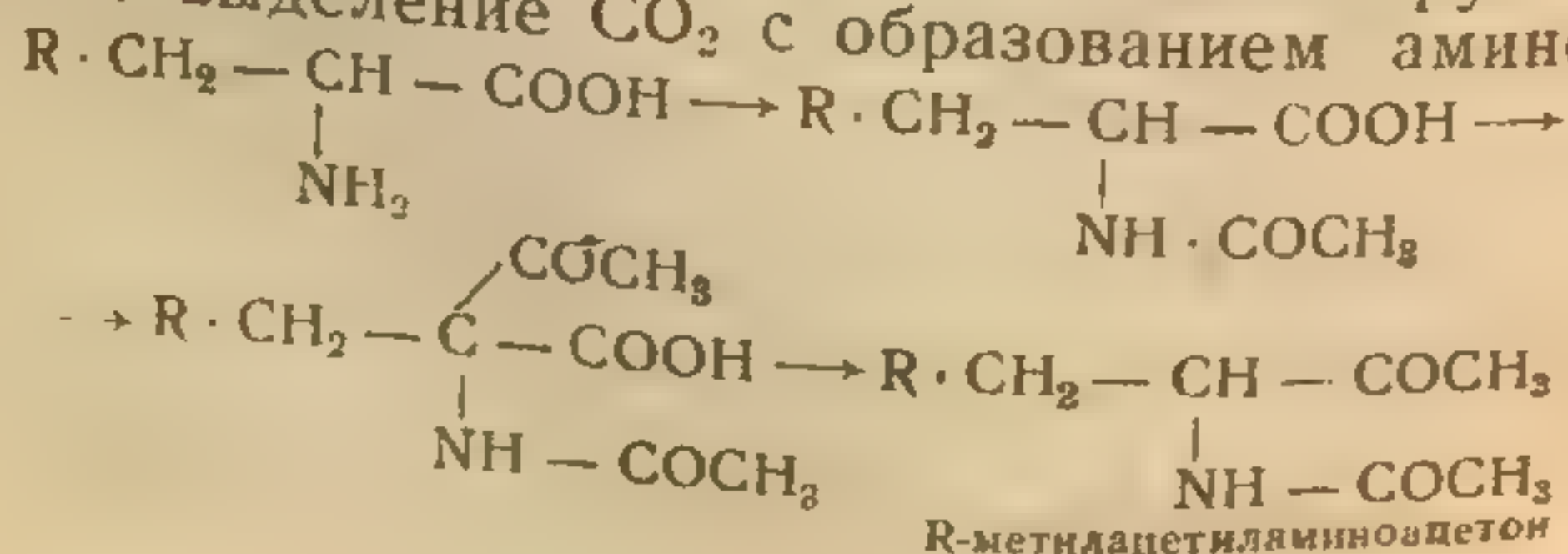
Б. Дериваты аминокислот по аминогруппе.

6. Аминокислоты дают производные с хлорангидридами кислот, как то: с хлористым ацетилом $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, с хлористым бензоилом $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, с β -нафталинсульфохлоридом $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \text{Cl}$, с толуолсульфохлоридом $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$, причем эти хлорангидриды реагируют не только с аминогруппами амино- и ди-аминокислот, но и с оксигруппами.

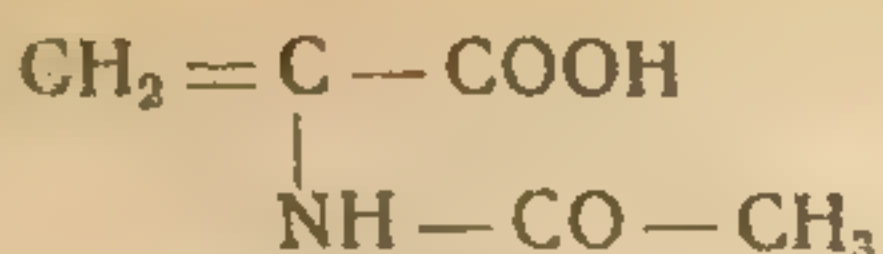


Дериваты по аминогруппе называются N-дериватами, а по оксигруппе O-дериватами.

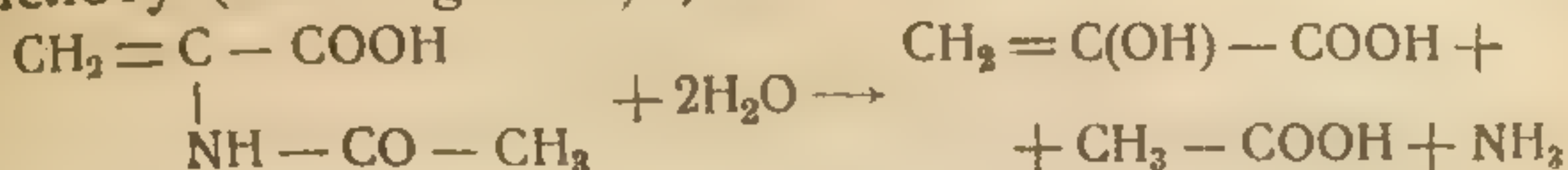
7. Аминокислоты при нагревании с уксусным ангидридом и пиридином испытывают замещение в аминогруппе ацетилом, и кроме того выделение CO_2 с образованием аминоацетона.



Хлорацетилаланин с избытком уксусного ангидрида дает ацетилдегидроаланин

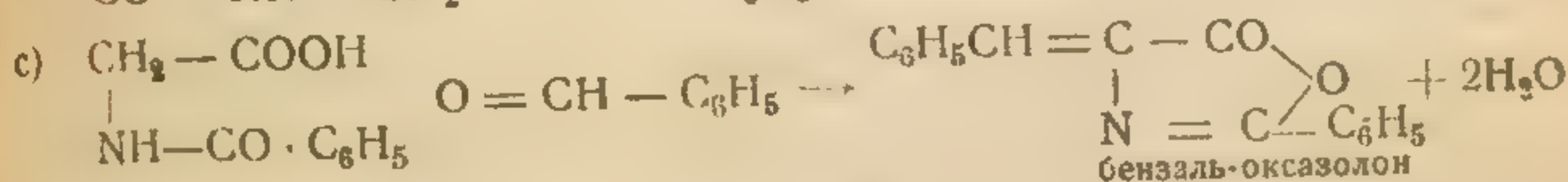
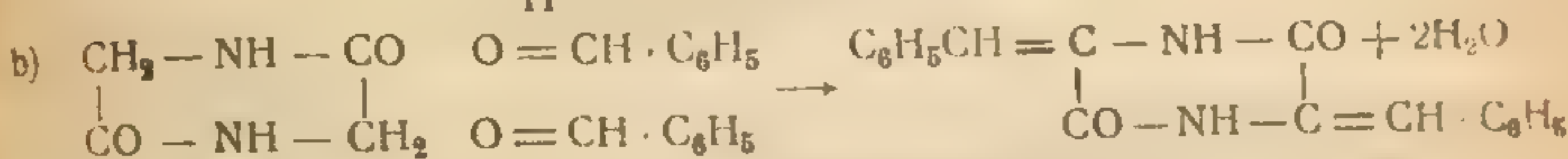
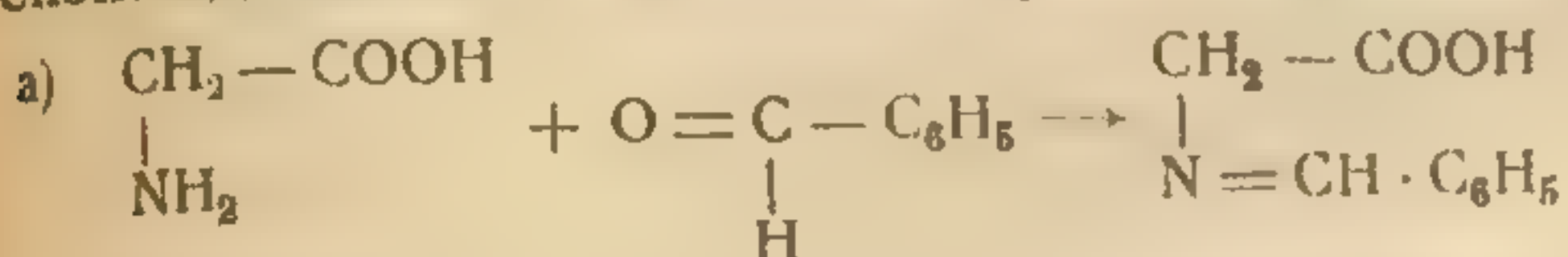


Это соединение при гидролизе легко переходит в пирувину- вую кислоту (M. Bergmann) ¹⁾



Фенилаланин дает бензилацетиламиноацетон, ■ лейцин дает α-изобутил-α-ацетиламиноацетон (Dakin).

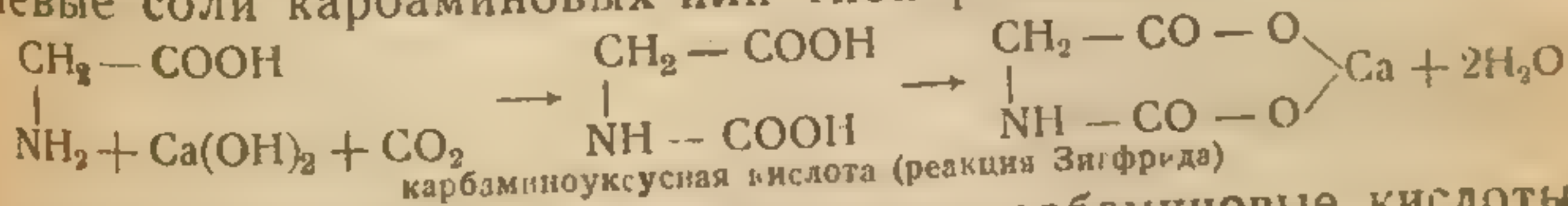
8. С бензальдегидом аминокислоты и их дериваты образуют бензилиденные соединения (реакция Sasaki) ²⁾



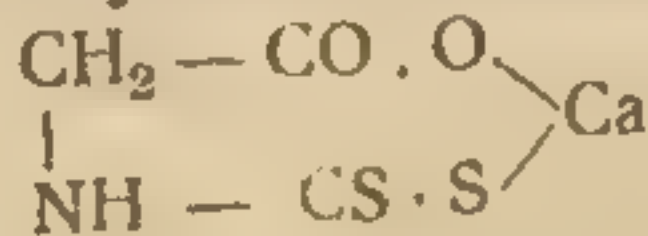
Бензальдегид реагирует с α-аминогруппой аминокислот с образованием бензилиденных дериватов; с диоксопиперазином бензальдегид реагирует по метиленовым группам с образованием дибензилиденных или дибензальных производных. С гиппуровой кислотой бензальдегид дает бензаль-оксазолоновое кольцо.

С формальдегидом аминокислоты дают формильные производные, имеющие весьма важное применение при титровании аминокислот (реакция Зеренсена).

9. Аминокислоты способны присоединять углекислоту и сероуглерод в присутствии известковой воды и переходить в кальциевые соли карбаминовых или тиокарбаминовых кислот.

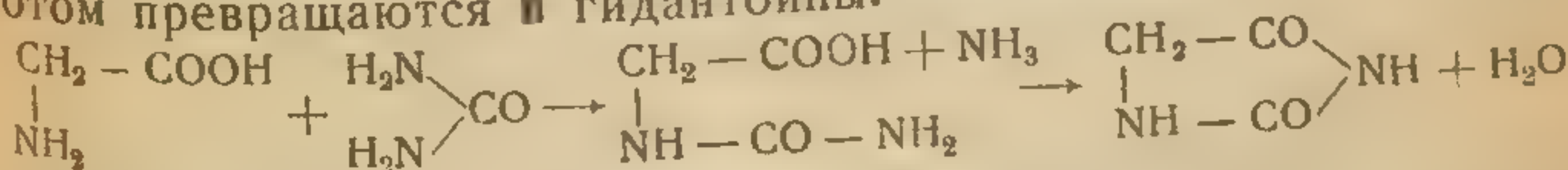


С сероуглеродом образуются дитиокарбаминовые кислоты:



и их соли.

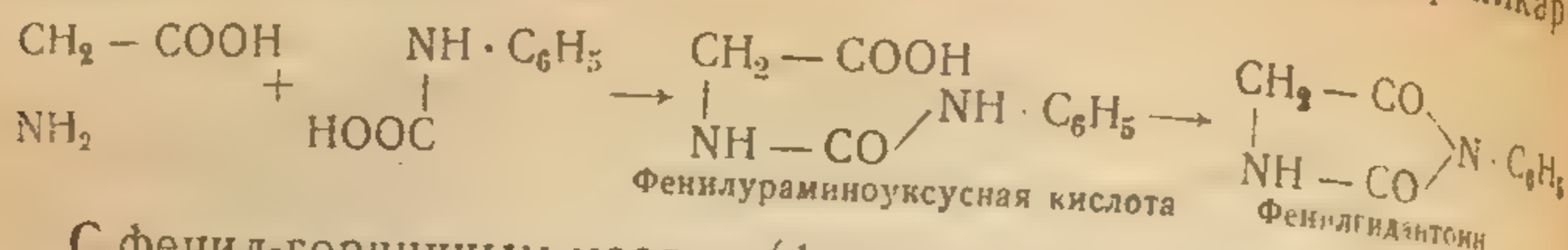
10. При кипячении с мочевиной в присутствии баритовой воды аминокислоты переходят в ураминокислоты, которые потом превращаются в гидантоины.



¹⁾ Kllp. Wochenschr. 11, 1569 (1932).

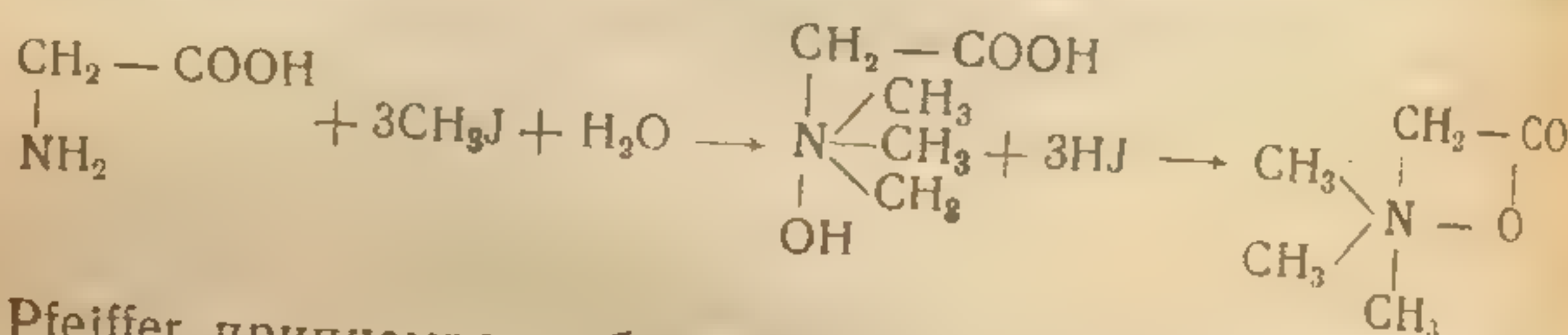
²⁾ Конденсация диоксопиперазина с альдегидами представляет собою случай эндолиза. (E. Ueda, Journ. Chem. Soc. Japan, 50, 502 (1928). Chem. Abstracts, 26, 94 (1932).

Аналогичные соединения образуются с фенилизоцианатом $C_6H_5 \cdot N=C=O$ и с α -нафтилизоцианатом $C_{10}H_7-N=C=O$, которые предварительно переходят в фенил-или α -нафтилкарбаминовые кислоты:

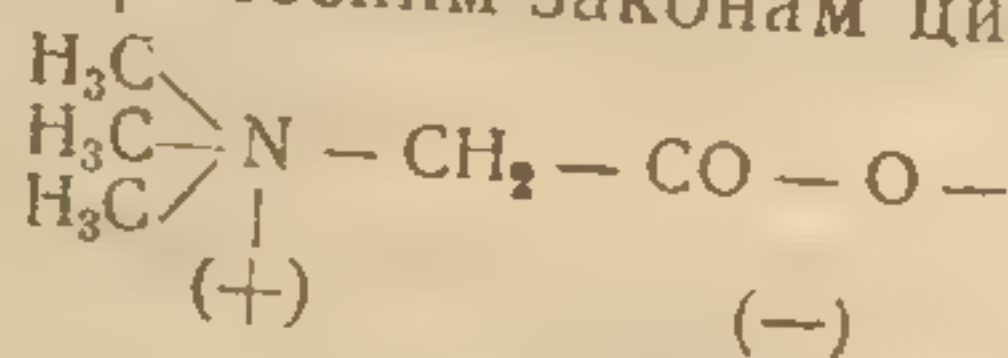


С фенил-горчичным маслом (фениловым эфиром изо-тиоциановой кислоты $C_6H_5 \cdot N=C=S$) аминокислоты образуют соответствующие тиогидантоины.

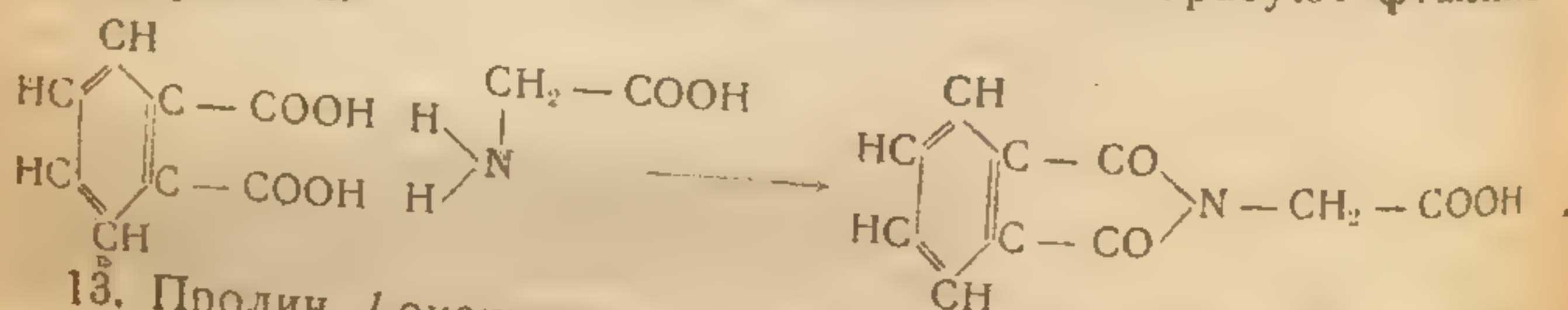
11. В присутствии иодистого метила аминокислоты превращаются в бетаины.



Р. Pfeiffer приписывает бетаинам открытую дипольную форму, а не циклическую, имея в виду солевую природу бетаинов и неподчинение их стерическим законам циклических соединений:



12. С фталевой кислотой аминокислоты образуют фталильные дериваты.



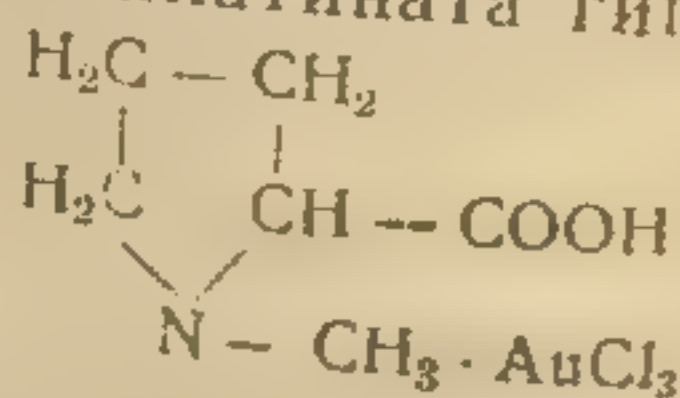
13. Пролин, L-оксипролин и гистидин образуют нерастворимые в воде соли с 4-тетрароданато-2-аминхромикислотой или с кислотой Рейнеке (Karpfhammer и Eск).

Гистидинрейнекат имеет состав: $C_6H_9N_3O_2 \cdot 2C_4H_7N_6S_4Cr \cdot 4H_2O$.

Рейнекат оксипролина имеет состав: $C_5H_9NO_3 \cdot C_4H_7N_6S_4Cr \cdot C_4H_{10}N_7S_4Cr \cdot 3H_2O$.

Рейнекат пролина имеет состав: $C_5H_9NO_2 \cdot C_4H_7N_6S_4Cr$.

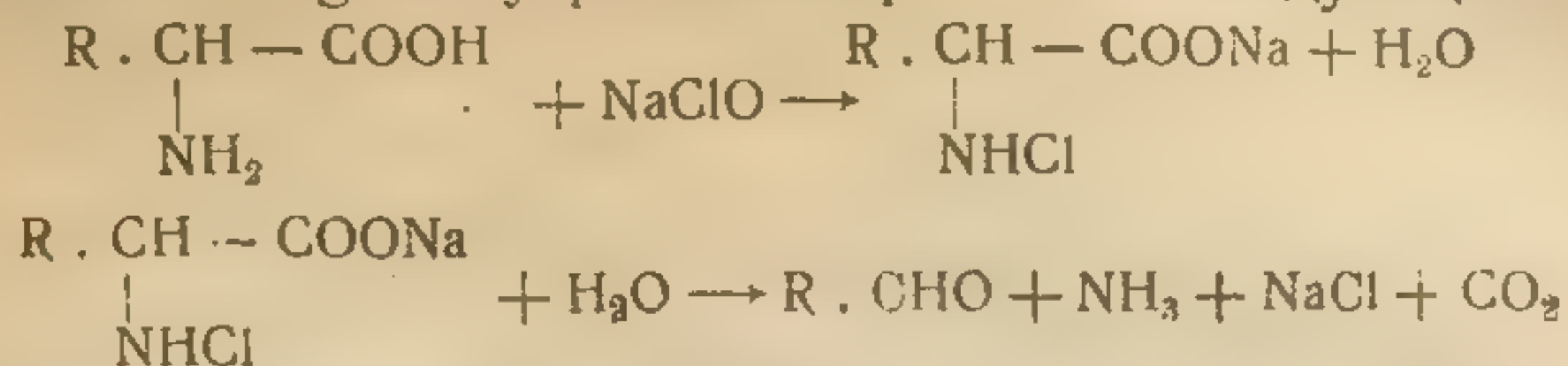
Тогда как обычными способами определения пролин и оксипролин не могли быть обнаружены в белке бобов сои, — в глинах и в глутенине, путем применения соли Рейнеке, было найдено в глинах 9,86%, в глутенине 5,98% и в соевом протеине 3,11% пролина. Пролин может быть определен по Энгелланду, в виде аурата или платината гигриновой кислоты.



Аргинин изолируется и определяется в виде флавианата (Коссель).

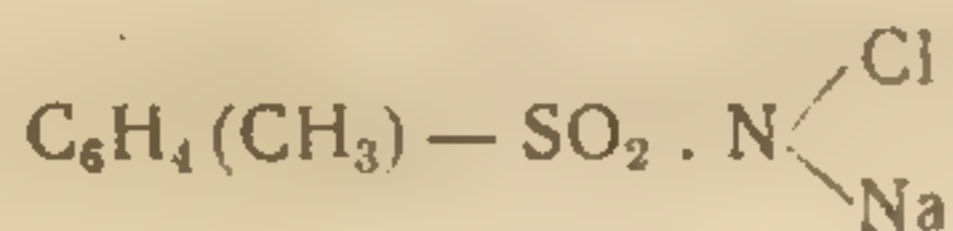
Для α -аминокислот характерны еще следующие общие реакции¹⁾:

14. Образование альдегидов при окислении гипохлоритом натрия. Согласно Langheld'у реакция протекает следующим образом:

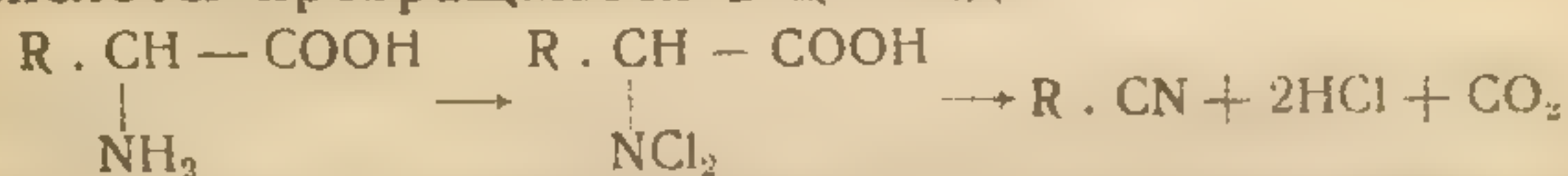


Такого же рода дезаминизация происходит при действии на аминокислоты перекиси водорода, окиси свинца, аллоксана, глиоксаля (Dakin).

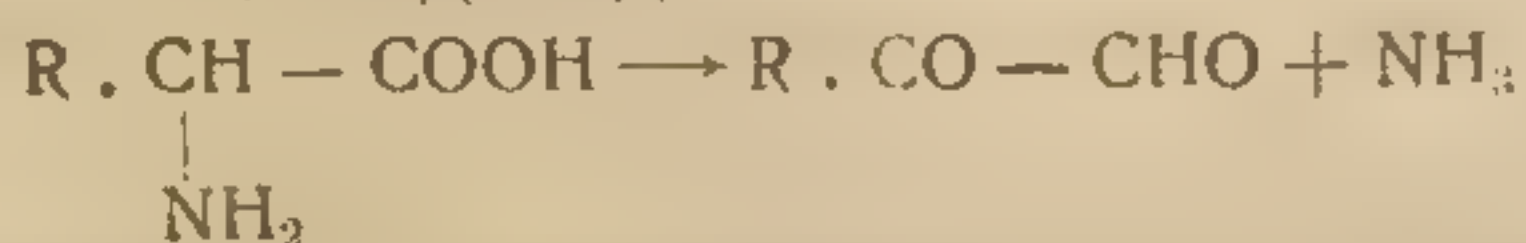
15. При действии натриевого соединения паратолуолсульфохлорида



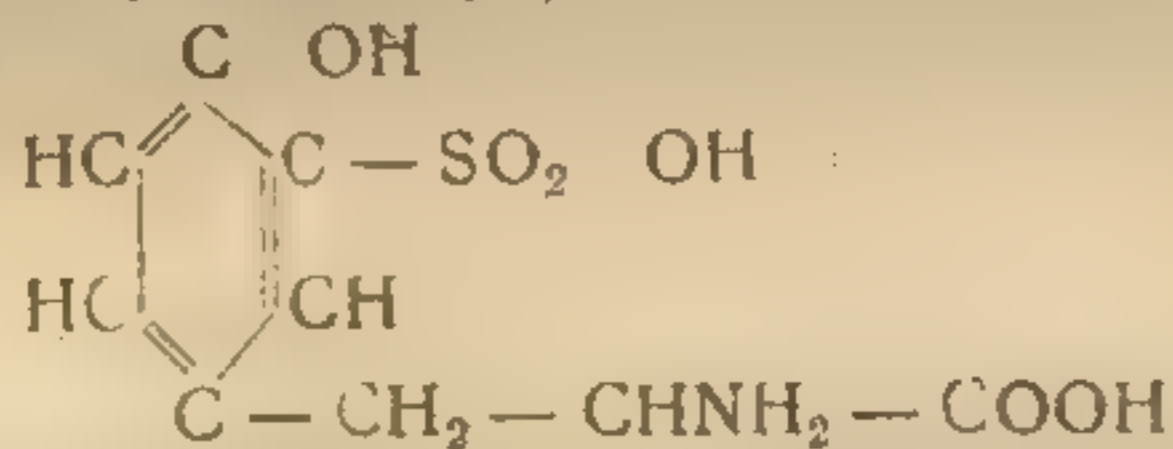
аминокислоты превращаются в цианиды.



16. При дигерировании аминокислот с *p*-нитрофенилгидразином они дают α -кетоальдегиды.

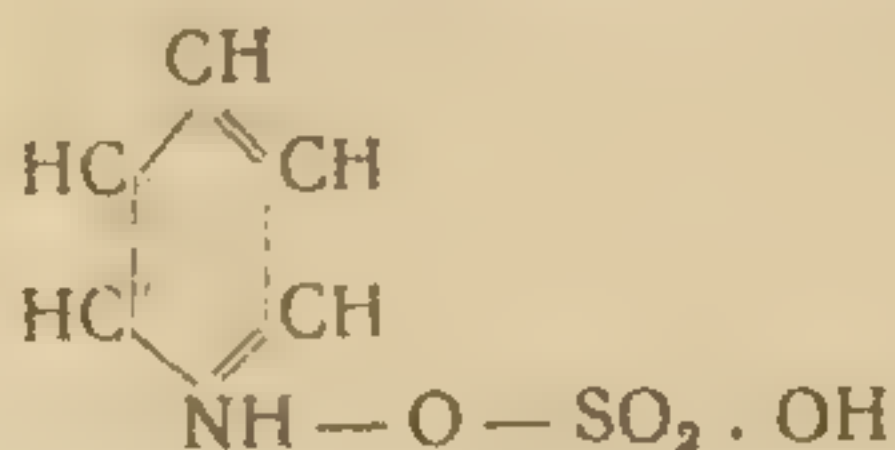


17. При действии концентрированной H_2SO_4 на тирозин при нагревании в течение одного часа при 100° образуется тирозинсульфоновая кислота (Städeler)²⁾.

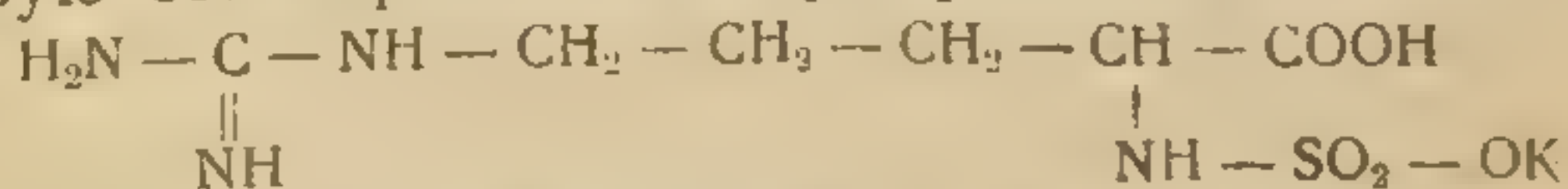


Со смесью H_2SO_4 и HNO_3 она превращается в 3,5-динитротирозин (F. Conklin и T. Johnson³⁾).

Сульфонирование аминокислот, полипептидов и диоксопиперазинов достигается при помощи N-пиридиiniumсульфоновой кислоты



Получаются калиевые соли N-аминокарбонотсульфонокислот общей формулы: $\text{KO} - \text{SO}_2 - \text{HN} - \text{CHR} - \text{COOK}$. Аргинин дает монокалийную соль аргининмоносульфоновой кислоты



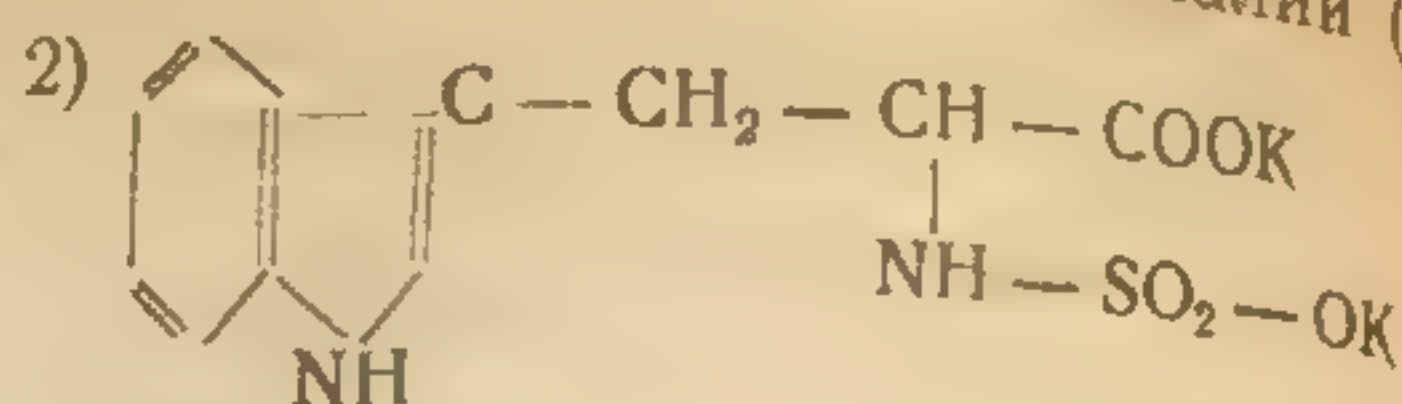
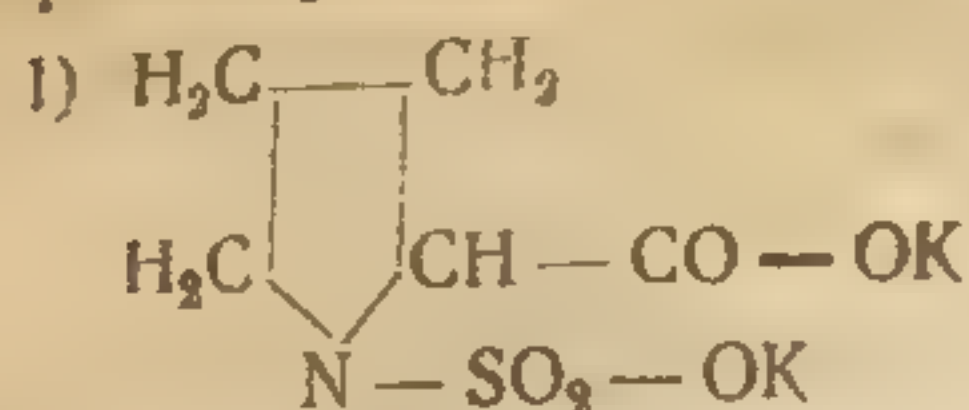
¹⁾ Dakin и Dudley, Journ. biol. Chem., 1926, I, 171.

²⁾ Journ. Am. chem. Soc., 54, 2914 (1932).

³⁾ Zeit. physiol. Chem., 209, 145 (1932).

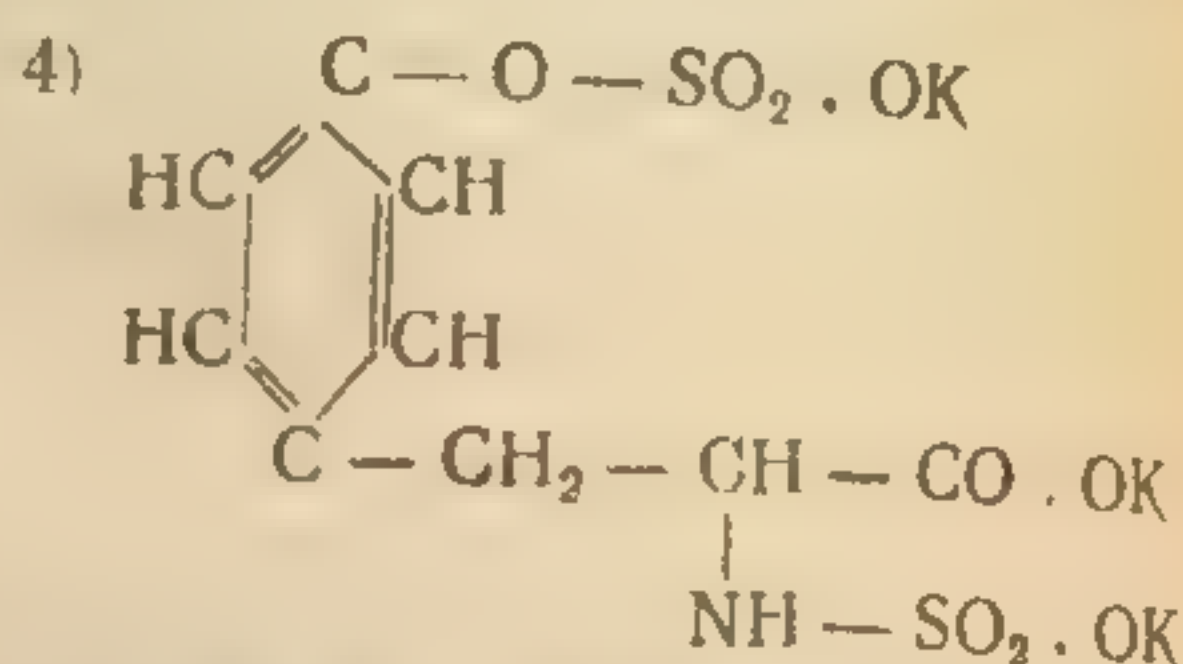
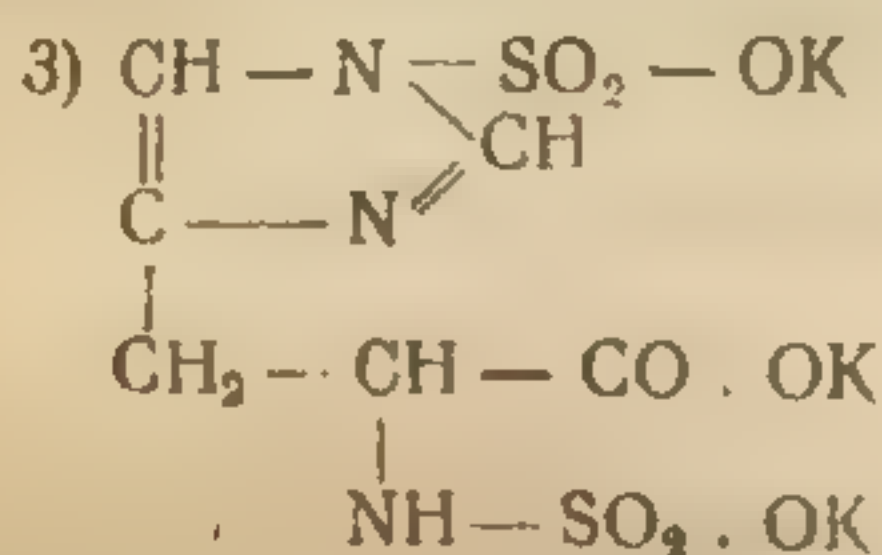
Пролин сульфонируется по иминогруппе (1)

Триптофан дает N-триптофан-моносульфоновый калий (2)



Гистидин сульфонируется как при иминогруппе имидазола, так и при α -аминогруппе (3)

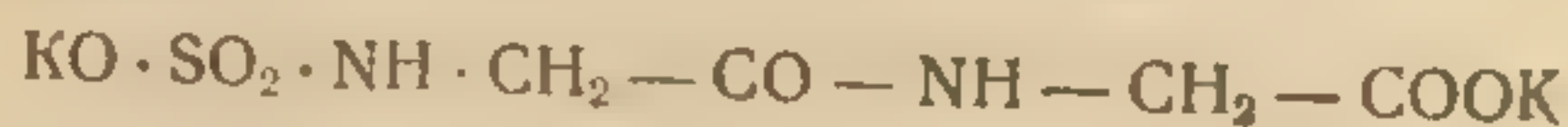
Из тирозина образуется калиевая соль O-N-дисульфоновой кислоты (4).



Серин однако дает только N-монопроизводное.

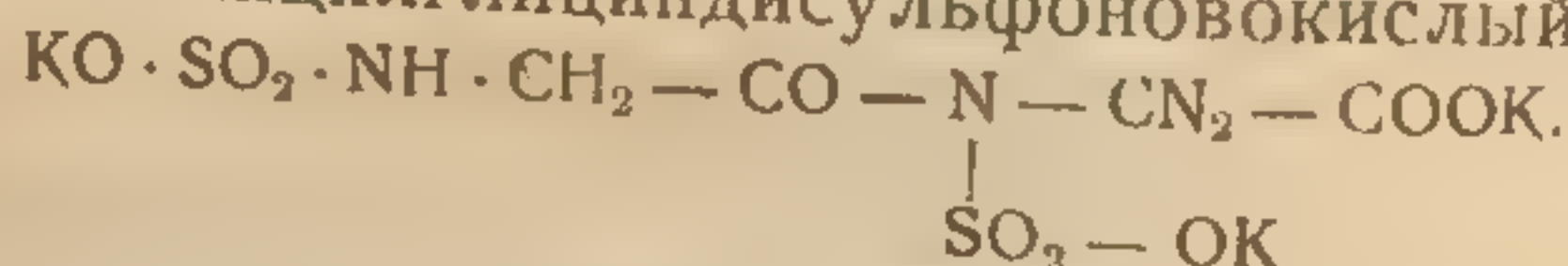
Пептиды реагируют подобно свободным аминокислотам.

Из глицил-глицина получается N-глицилглицинмоносульфоновокислый калий:



Кислотоамидная группа однако не поддается сульфонированию.

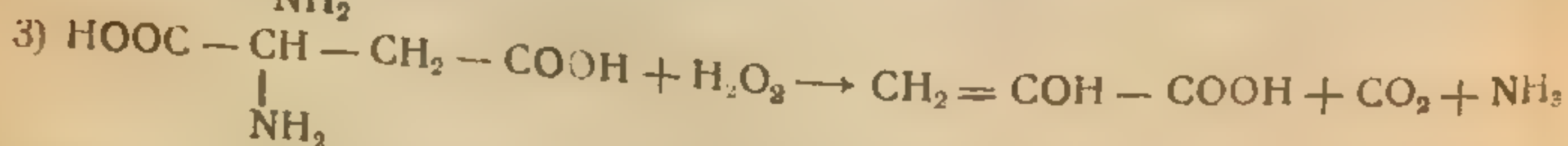
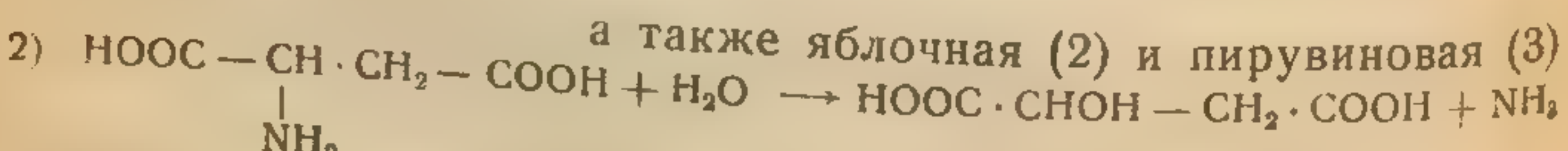
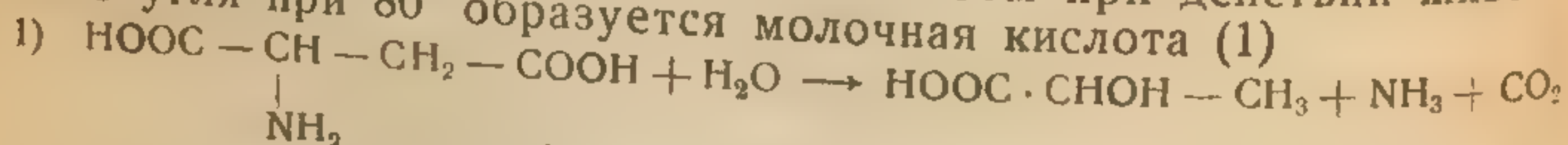
При сплавлении дикето-пиперазина с N-пиридиныйсульфоновой кислотой при 150° получается пиридиновая соль диоксопиперазин-N-N'-дисульфоновой кислоты, которая при кислой реакции легко отщепляет сульфогруппу. При действии щелочи образуется N-N'-глицилглициндисульфоновокислый калий:



18. Под влиянием животного угля в отсутствии воздуха, при $40-80^\circ$ аспарагиновая кислота в водном насыщенном растворе превращается в малат аммония и затем в лактат аммония с выделением CO_2 .

Аланин при аминолизе переходит в пирувиновую кислоту и ацетальдегид (E. Baug и K. Wunderly)¹⁾.

При аминолизе аспарагиновой кислоты при действии животного угля при 80° образуется молочная кислота (1)



¹⁾ Helv. chem. Acta, 15, 721, (1932); 16, 80, (1933).

19. Хинизаринс
яон-2-сульфонов
кислотой, дает пр
лондами, и может
Нерастворимые
нин, лизин, тироз
Аспарагиновая
руфианаты, раство
Руфианаты мо
кислоты или алка
Кроме вышеу
давать множество
литературе.

7. Гла

Главнейши
в основе их коли

1) Связывание
титрование сво
Аминокислоты

в водной среде, а
голе с фенолфтал
как карбоновые

По Мартенсу
в присутствии т
сутствии метилр

2) Газометри
Слайка основыв
R . CH₂ . CH -

NH₂

Различные а
неодинаково бы

через 30 минут
газообразном в

показывает ли
реагирует с азо

азота (гуанидо-г
вину азота (не

не реагируют в
На основании

7 групп азота в
азот, определяе
ый азот, осаж

гексоновых осн
щеплению амм
азот; 7) неамин
Zeit. p¹⁾

19. Хинизаринсульфоновая кислота, или 1-4-диоксиантрахион-2-сульфоновая кислота, названная для простоты руфиановой кислотой, дает производные с аминокислотами, аминами и алкалоидами, и может служить для их изолирования.

Нерастворимые в воде руфианаты образуют гистидин, аргинин, лизин, тирозин, фенилаланин, триптофан.

Аспарагиновая и глутаминовая кислоты, изовалин, лейцин, дают руфианаты, растворимые в воде и спирте (W. Zimmermann)¹⁾.

Руфианаты можно разложить баритом с выделением аминокислоты или алкалоида в свободном виде.

Кроме вышеуказанных производных аминокислоты способны давать множество других, которые можно найти в специальной литературе.

7. Главнейшие реакции аминокислот.

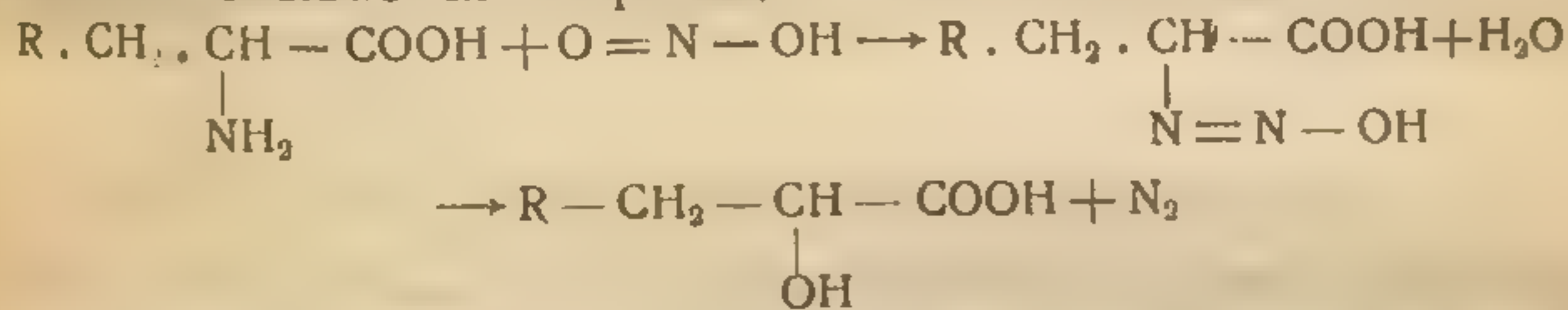
Главнейшими реакциями аминокислот, лежащими в основе их количественного определения, являются:

1) Связывание аминокрупп формальдегидом, что позволяет титрование свободного карбоксида (Зеренсен).

Аминокислоты могут титроваться и без формола, однако не в водной среде, а в 98% спирте или в ацетоне; в 40% спирте с фенолфталеином титруются пептиды, пептоны и протеины, как карбоновые кислоты (Вильштетер и Вальдшмид-Лейц).

По Мартенсу возможно титрование карбоксилов с $N/10$ -NaHO в присутствии тимолфталеина; аминокрупп — с $N/10$ -HCl, и при присутствии метилрота, и полипептидов — с $N/10$ -Na₂CO₃.

2) Газометрическое определение азота по способу Ван-Слайка основывается на реакции:



Различные аминокислоты реагируют с азотистой кислотой неодинаково быстро; моноаминокислоты — через 5 минут, лизин — через 30 минут. Триптофан выделяет половину своего азота в газообразном виде (индоловый азот не затрагивается); гистидин показывает лишь одну треть азота (имидазольное кольцо не реагирует с азотистой кислотой), аргинин показывает $1/4$ своего азота (гуанидо-группа не реагирует), аспарагин показывает половину азота (не реагирует амидо-группа). Пролин, оксипролин — не реагируют вовсе.

На основании этих соотношений Ван-Слайк дает метод учета 7 групп азота в гидролизатной смеси: 1) аммиачный и амидный азот, определяемый при вакуумической дистилляции; 2) гумино-азот, осаждаемый Ca(OH)₂; 3) фосфо-вольфрамовый азот гексоновых оснований и цистина; 4) аргининовый азот, по отщеплению аммиака; 5) гистидиновый азот; 6) моноаминовый азот; 7) неаминовый азот (пролин, триптофан).

¹⁾ Zeit. physiol. Chem. 188, 180 (1930); 189, 155 (1930); 192, 124 (1930).

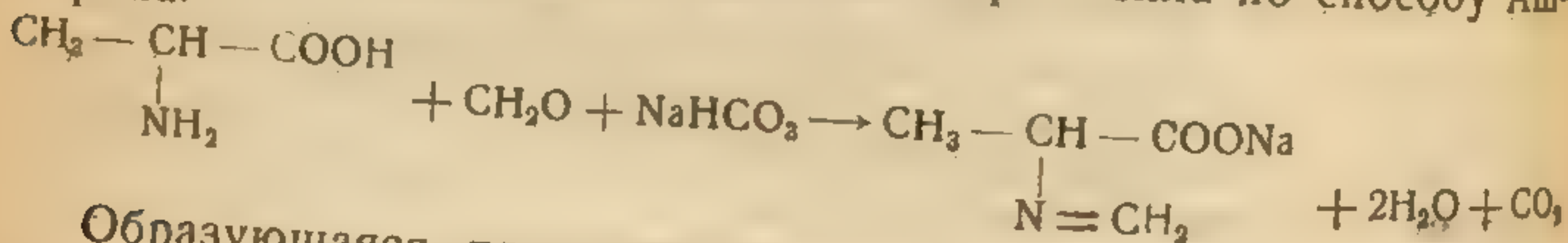
По способу Гаусмана учитываются 4 группы азота: а) амидный, аммиачный азот; б) гуминовый азот; с) диаминовый азот, осаждаемый фосфо-вольфрамовой кислотой, d) моноаминовый азот, не осаждаемый этим раствором.

По способу М. Damodaran'a ¹⁾ возможно определение не только азота гексоновых оснований, но и азота дикарбоновых аминокислот в протеинах.

ТАБЛИЦА 28
Анализ некоторых протеинов в %

Протеин	Общий азот	Амидный азот	Дикарбоксильный азот	Базический азот
Глиадин	17,3	25,7	28,0	10,7
Эдестин	18,5	10,2	15,0	35,1
Казеиноген	14,6	10,3	15,4	23,1
Яичный альбумин	14,9	8,8	14,7	24,2
Зеин	16,0	19,6	17,5	3,1
Гемоглобин	16,9	5,6	9,4	31,3
Серумглобулин	15,9	8,1	13,1	25,25
Пепсин	13,3	3,6	12,3	—

3) Манометрическое определение карбоксила по способу Ашмарина:



Образующаяся при приведенной выше реакции CO_2 определяется в особом приборе по величине производимого ею давления.

8. Принципы количественного учета аминокислот.

Описанные выше главные реакции аминокислот дают лишь приблизительную ориентацию относительно нахождения в гидролизатной смеси аминокислот того или иного рода, как то: моно- и диаминокислот, пролина и т. д. Более или менее точный количественный учет отдельных аминокислот является необходимым как для оценки пищевого значения белка с точки зрения его полноценности, так и для выявления общего черта его строения.

Для количественного учета аминокислот мы имеем двоякого рода методы: 1) колориметрические, не требующие предварительного изолирования отдельных аминокислот, а выполнимые в смеси с другими составными частями гидролизата; 2) весовые, для которых аминокислота должна быть изолирована в виде определенного производного.

В настоящее время разработаны колориметрические методы количественного определения тирозина, триптофана, гистидина, аргинина, цистина, глицина, фенилаланина, пролина, оксипролина.

¹⁾ Biochem. Jour., 25, 2123 (1931).

Колориметрические определения, основанные на сравнении интенсивностей окраски пробы и стандартного раствора, целесообразно заменить экстинктиметрическим определением, основанным на отсчете величины сопротивления в омах, нужного для компенсации термоэлектрического тока, возникающего при прохождении света через среды, обладающие различными интенсивностями окраски (Moll¹).

Для определения тирозина применяется фенольный реактив Folin-Denis'a, состоящий из вольфрамата натрия (100 г), фосфомолибденовой кислоты (20 г), фосфорной кислоты (50 куб. см 85%-ой H_3PO_4) и воды (до 1 л). Он дает синее окрашивание с фенолом, оксипролином, триптофаном, окситриптофаном, тирозином, мочевой кислотой и цистином. Если имеется смесь тирозина и триптофана, то последний осаждается из 7,5%-го раствора H_2SO_4 посредством сернокислой окиси ртути. В фильтрате находится только тирозин, который колориметрируется с реактивом Folin-Denis'a. В ртутном осадке находится триптофан, который колориметрируется с фенольным реактивом после растворения осадка в растворе цианистого натрия. Триптофан может быть определен по способу Fürth'a, основанному на колориметрии окраски, получаемой при действии на триптофан формальдегида и азотистонатриевой соли, которые в присутствии HCl дают фиолетовое окрашивание.

Наконец, способ May и Rose заключается в действии парадиметиламинобензальдегида (5% раствор в 10%-ной H_2SO_4), дающего с триптофаном синюю окраску. Стандарт устанавливается по казеиногену, содержащему 2,8% триптофана, или по эдестину (3,5%)¹). Гистидин определяется также по способу Hanke и Koesler'a, состоящему в осаждении фосфовольфрамовой кислотой, растворении осадка в $NaHO$ и прибавлении к раствору диазотированной парааминобензол-сульфокислоты (сульфаниловой кислоты). Полученная окраска колориметрируется. Гистидин можно также купелировать с диазосульфаниловой кислотой и полученное азосоединение редуцировать треххлористым титаном по способу Lautenschläger'a; избыток $TiCl_3$ титруют обратно раствором железных квасцов. Гистидин, а также аргинин, могут быть определены в виде рейнекатов. Колориметрия аргинина, при применении реакции Сакагухи, не дает вполне удовлетворительных результатов. Аргинин может быть определен по способу Holm'a кипячением раствора гексоновой фракции с раствором едкого натра и титрованием выделяющегося аммиака, образовавшегося из гуанидо-группы.

Для цистина, переводимого рeduкцией в цистеин, известно несколько способов количественного определения.

- 1) Способ Sullivan'a — с 1.2-нафтохинон-4-сульфонатом натрия.
- 2) Способ Fleming'a — с диметилпарафенилендиаминном в присутствии $FeCl_3$.
- 3) Способ Folin-Looney — с фенольным реактивом.
- 4) Способ Folin-Marenzi — с реактивом более сложного приготовления, содержащим в своем составе вольфрамат натрия (100 г),

¹) E. Sluiter. Biochem. Journ., 24, 549 (1932).

фосфомолибденовую кислоту (20 г) и 85% H_3PO_4 . Обыкновенная фосфовольфрамовая кислота 1:24 превращается в активную фосфовольфрамовую кислоту 1:18; затем к реактиву прибавляют фосфат лития. Реактив Folin-Magenzi обладает специфичностью и не дает даже следов окраски с тирозином.

5) Способ Okuda состоит в титровании раствора цистеина с 20%-ым NaBr и 0,05-норм. KBrO_3 или KJ и KJO_3 ¹⁾.

9. Новейшая методика определения аминокислот.

Весовые способы определения отдельных аминокислот гидролизатных смесей требуют предварительного разделения гидролизата на фракции по методу Э. Фишера, усовершенствованному впоследствии Dakin'ом. На основании количественного учета аминокислот определяется аминокислотный состав протеинов.

Количественное определение моноаминокислот в продуктах расщепления белковых веществ производится по Э. Фишеру в следующем видоизменении: гидролизат после удаления кислоты, нейтрализации и выпаривания до сиропа подвергается продолжительной экстракции по Dakin'у с норбутиловым спиртом, в который переходят: 1) моноамино-монокарбоновые кислоты, 2) пролины и 3) диоксопиперазины. В сиропе остаются неизвлекаемые норбутиловым спиртом вещества, т. е. 4) дикарбоновые аминокислоты, 5) гексоновые основания (лизин, аргинин и гистидин). Фракцию, растворимую в норбутиловом спирте освобождают от диоксопиперазинов (пептинов) дополнительным гидролизом, и нейтральный сироп обрабатывают этиловым спиртом; в осадке находятся лейцин, валин, аланин и глицин; алкогольный раствор содержит, главным образом, *l*-и-*dl* пролины. Оба пролина переводят в медные соли, которые затем кипятят с абсолютным спиртом; *l*-пролиновая медь переходит в раствор, тогда как *dl*-пролиновая медь нерастворима в спирте. Пролин, в отличие от других аминокислот, не осаждается щелочным раствором уксуснокислой ртути. Окончательное выделение пролинов происходит в виде их гидантоиновых производных.

Фракция, растворимая в норбутиловом спирте, после удаления пролина содержит: аланин, валин, лейцин, цистин, фенилаланин, тирозин и оксипролин. Серин, глицин и оксиглутаминовая кислота извлекаются бутиловым спиртом лишь после очень продолжительной экстракции, т. е. не в первых, а в последующих порциях экстракта. Оксипролин извлекается из бутилалкогольного экстракта-сиропа 90%-ым метиловым спиртом (метано-

¹⁾ E. Dyer и Baudisch приводят новую цветную специфическую реакцию на цистеин. Наблюдается красная окраска хлороформного слоя при встряхивании водного раствора цистеин-хлоргидрата с хлороформным раствором ортобензохинона. Реакция открывает цистеин в присутствии цистина, глутатиона и др. серусодержащих соединений. Ортохинон получается по Вильштеттеру при окислении катехина посредством окиси серебра: 6—2 г катехина, 1,5 г безводного сернокислого натра, 1,5 г окиси серебра, 10 cm^3 сухого бензола (или эфира) взбалтывают полминуты, затем фильтруют; фильтрат вливают в 25 cm^3 петролейного эфира, при этом получается красный осадок хинона. Осадок промывают 2—3 cm^3 эфира и растворяют в 20 cm^3 хлороформа. [Journ. Biol. Chem., 95, 483 (1932); Ber. 37, 4744 (1904); 41, 2580 (1908)].

лом). Тирозин, лейцин и фенилаланин выделяются в виде нерастворимого осадка при сущении водного раствора смеси аминокислот. Тирозин может быть изолирован в виде ураминокислоты и параоксибензилгидантоина. Остальные аминокислоты переводят в эстеры, при чем часть гликоколя выделяется в виде хлоргидрата глицинового эстера.

Эстеры подвергают фракционированной дестилляции, причем получают 5 фракций:

- 1) при t° бани 60° и давлении 12 мм: в виде эстеров глицин, аланин, валин, лейцин, пролин;
- 2) при t° бани 100° и давлении 12 мм: лейцин, изолейцин, валин, аланин, глицин, пролин;
- 3) при t° бани 100° и давлении 0,1—0,5 мм: лейцин, изолейцин, глицин, аланин, валин, пролин;
- 4) при t° бани 175° и давлении 0,1—0,5 мм: фенилаланин, аспарагиновая к-та, глутаминовая к-та, серин;
- 5) остаток содержит пептины, глутаминовую к-ту, лейцин, фенилаланин.

В отдельных фракциях после обмыливания эстеров происходит изолирование отдельных аминокислот следующим образом:

1) Пролин извлекается спиртом. Глицин отделяется в виде хлоргидрата эстера в виде глицин-пикрата, трудно растворимого в воде, в отличие от пикрата аланина.

2) Нерастворимая в спирте часть после растворения в кипящей воде выделяет при охлаждении водного раствора лейцин. Глицин выделяется затем в виде хлоргидрата эстера, аланин в виде фосфовольфрамата.

3) Аналогичным образом поступают при обработке 3-ей фракции.

4) Фенилаланиновый эстер извлекают эфиром в присутствии воды и разделяют таким образом от эстеров других аминокислот. Аспарагиновая кислота дает нерастворимую в воде баритовую соль, а глутаминовая кислота отделяется в виде нерастворимого в холодной концентрированной HCl хлоргидрата.

Разделение аминокислот по Э. Фишеру весьма сложно и сопровождается потерями, достигающими 20%. Целый ряд аминокислот вообще не поддается учету (триптофан, цистин, метионин, аргинин, лизин, гистидин).

Норвалин обнаруживается следующими способами: 1) на основании оптической деятельности, 2) по скорости аминирования соответствующих бромозамещенных жирных кислот, 3) по гидантоинам при сравнении их с синтетическими гидантоинами.

	Т. пл.	$[\alpha]_D^{20^\circ}$
$d(+)$ -3-фенил-5-норпропилгидантоин	112°	$+73,4^\circ$
$l(-)$ -3-фенил-5-норпропилгидантоин	134°	$-92,3^\circ$

Методы разделения аминокислот из гидролизатных смесей после расщепления белков химическими реактивами не дают возможности полного учета белкового азота в виде аминокислот; наиболее полный выход аминокислот из белка был достигнут Foremann'ом и составлял 85%. Применение эстерного метода, даже в модификациях Dakin'a и Foremann'a является настоящим временем недостаточным и малонадежным, поэтому S. Schryver предлагает вообще отказаться от фишеровского метода разгонки эстеров аминокислот и перейти на иные, более простые пути.

Town дает как раз общие начертания подобного упрощенного количественного разделения аминокислот; оно состоит в том, что различные аминокислоты и некоторые их производные образуют медные и другие соли, сильно отличающиеся между собою по растворимости в воде, метиловом и этиловом спирте. Смесь медных солей, высушенных при помощи абсолютного ацетона, делится на следующие фракции:

1) Нерастворимые в воде: лейцин, фенилаланин, аспарагиновая кислота.

2) Растворимые в воде:

а) нерастворимые в метаноле: аланин, тирозин, глутаминовая кислота, гистидин, аргинин, глицин, лизин;

в) растворимые в метаноле: изо-валин, оксинорвалин, пролин, пролил-фенилаланин.

Применяя этот способ разделения аминокислот на зеине (белок из семян маиса), M. Brazier¹⁾ получила 87,5% выхода аминокислот, изолированных в чистом виде, и 93,5% выхода от белкового азота при исследовании осадков с неидентифицированными еще аминокислотами. Аспарагиновая кислота была отделена от лейцина и фенилаланина при помощи бариевой соли, нерастворимой в воде; лейцин и фенилаланин затем превращены в цинковые соли, при чем цинковая соль лейцина нерастворима в воде, в отличие от цинковой соли фенилаланина. Согласно H. M. Barnett'y²⁾ лейцин выпадает при высоливании поваренной солью из гидролизата в пределах p_H от 3,4 до 8,4.

Глутаминовая кислота дает нерастворимый в спирте глутамат бария (по Foremann'y); бариевые соли прочих аминокислот этой фракции растворимы в спирте. После их разложения и после сгущения водного раствора свободных аминокислот выпадает нацело тирозин. Гистидин затем удаляют путем превращения оставшихся аминокислот в цинковые соли и осаждением их сулемой (способ S. Schryver'a). Цинкат гистидина образует с сулемой нерастворимое в воде соединение. Фильтрат, содержащий аргинин и аланин, после освобождения их от цинка и ртути, осаждают флавиановой кислотой, причем выпадает только аргинин (способ Kossel'я и Standt'a). Раствор, содержащий аланин, после удаления флавиановой кислоты экстрагируют норбутиловым спиртом; бутиловоспиртовая вытяжка извлекается водой, в которую переходит нацело аланин.

Медные соли аминокислот, растворимые в метиловом спирте, разделяются следующим образом: они освобождаются от меди посредством сероводорода, при сгущении выделяется нерастворимый в воде дипептид, пролилфенилаланин. Фильтрат, сгущенный до сиропа, обрабатывается ацетоном. Растворимая в ацетоне часть, выпаренная до сиропа, после обработки сиропа абсолютным спиртом дает фракцию, растворимую в спирте и заключающую пролин, который может быть выделен в виде пикрата (по способу Town'a). Пролин, находящийся еще в маточном растворе, осаждается хлористым кадмием. В фильтрате

¹⁾ Biochem. Journ., 24, 1188, (1930).

²⁾ Journ. Biol. Chem., 100, 543 (1933).

от кадмиевого осадка
аминокислоты, не раст
дипептиды (напр. пр
аминокислот в медны
спиртом и превраще
ются абсолютным
спиртом осаждаются
Цинковые соли, р
разложения дают окс
в виде изоцианата ил
В следующей табли
кислот, которые в
идентификации, а так
и указание метод

Метод		
Название амино- кислоты	Метод опре- деления в виде дери- ватов	Т. в вле дери
Лейцин ¹⁾ (289— 292°)	1. Хлорги- драт этилового эстера; 2. Пикрат 3. Ортофта- левый диаль- дегид ²⁾	14 20
Аланин ¹⁾ (297°)	1. Фосфо- вольфрамат; 2. Бензоиль- ное произ- водное 3. Ацетальде- гид	— —
Серин	1. β -нафта- лин-сульфо; 2. p-нитро- бензоил	21 206
Изовалин	Фенилгидан- тоин	131
Норва- лин	Zn-соль, растворимая в спирте	—

¹⁾ M. Dunn и T. B. G.
Journ. Biol. Chem., 83
²⁾ Ортофта-

от кадмиевого осадка обнаружены диоксопиперазины. Свободные аминокислоты, нерастворимые в абсолютном спирте, содержат дипептиды (напр. пролилфенилаланин). После перевода этих аминокислот в медные соли, которые по извлечении метиловым спиртом и превращении их в цинковые соли затем экстрагируются абсолютным спиртом; после освобождения от цинка спиртом осаждается палин.

Цинковые соли, растворимые в абсолютном спирте, после разложения дают оксинорвалин (Schryver и Buston), выделяемый в виде изоцианата или бензоильного производного.

В следующей таблице приведены те производные аминокислот, которые в настоящее время применяются для их идентификации, а также характеристика этих производных и указание методов определения.

ТАБЛИЦА 29.
Методы определения аминокислот.

Название аминокислоты	Метод определения в виде дериватов	Т. плавления деривата	Метод изолирования	Автор	Источник
Глицин ¹⁾ (289—292°)	1. Хлоргидрат этилового эстера;	144°	Эстерный метод	E. Fischer	Zeit. physiol. Chem., 35, 227 (1902)
	2. Пикрат	202°		Levene и Slyke	Journ. biol. Chem., 12, 285 (1912)
	3. Ортофталевый диальдегид ²⁾	—	Колориметр	G. Klein и Linser; Zimmermann	Zeit. physiol. Chem., 205, 351 (1932). Там же 189, 4 (1930)
Аланин ¹⁾ (297°)	1. Фосфовольфрамат;	—	Эстерный метод	Levene и Slyke	Journ. biol. Chem., 16, 103 (1913)
	2. Бензоильное производное	—	Бутиловый метод	Dakin	Biochem. Journ., 12, 290 (1918)
	3. Ацетальдегид	—	Дезаминирование и окисление	Fürth	Biochem. Zeit. 251, 404 (1932)
Серин	1. β-нафталин-сульфо;	210°	Эстерный метод	E. Fischer и Berger	Ber. 35, 3779 (1902)
	2. p-нитробензоил	206—207°			
Изовалин	Фенилгидантонин	131—133°	Эстерный метод по Town'у	E. Fischer	Ber. 33, 2381 (1900)
Норвалин	Zn-соль, растворимая в спирте		(Медный метод)	Town	Biochem. Journ., 22, 4 (1928)

¹⁾ M. Dunn и T. Brophy. Определение точек разложения аминокислот. Journ. biol. Chem., 93, 221 (1933).

²⁾ Ортофталевый диальдегид получается из ω-тетрабромортосилола.

Название амино- кислоты	Метод опре- деления в виде деривата	Т. пла- вления деривата	Метод изолирова- ния	Автор	Источник
Лейцин ¹ (337°)	1. Фенилгидантоин 2. Zn - соль	125°	Эстерный метод Медный метод	E. Fischer M. Brazier	Ber. 33, 2381 (1900) Biochem. Journ., 24, 1188 (1930)
Изолейцин	Cu - соль, растворимая в спирте	—	Эстерный метод; Медный метод	E. Fischer	Там же
Аспарагиновая к-та	Ba - соль, нерастворимая в воде	—	Бутиловый метод медный метод	H. Dakin	Journ. biol. Chem., 44, 499 (1920)
Глутаминовая к-та	1. Хлоргидрат 2. Ba - соль, нерастворимая в спирте	210°	Бутиловый метод	Th. Jukes Jones и O. Moeller	Journ. biol. Chem., 103, 425 (1933) Journ. biol. Chem., 97, 429 (1928)
Гидрокси- глутаминовая к.	Соль стрихнина	—	Бутиловый метод	H. Dakin	Biochem. Journ., 12, 290 (1918)
Аргинин	1. Флавианат 2. α-нафтол + гипобромит 3. Ацетилбензоил 4. С аргиназой и уреазой (или с ксантгидролом) 5. Аммиак	— " — — —	Гидролиз Колориметр " " Перегонка с NaHO	Kossel и Gross Kossel и Staudt Sakaguchi-Weber Harden и Norris Lang Jansen; Bonot, Cahn. Hunter и Dauphine Plimmer и Rosedale	Zeit. physiol. Chem., 135, 67 (1924) Там же 156 231, 1926 Journ. Biol. Chem., 86, 216 (1930) Biochem. Journ., 26, 1504 (1932) Journ. Physiol., 42, 332 (1911) Zeit. physiol. Chem., 208, 273 (1932) Comp. rend. Ac. Sc., 184, 246 (1917) Journ. Biol. Chem., 84, 175 (1925) Biochem. Journ., 19, 1020 (1920)
Гистидин	1. Пара-диазобензол-сульфовая к. 2. Флавианат 3. Цинквортутная соль	— — —	Гидролиз фосфовольфрама. Колориметр Бутиловый метод Медный метод	Hanke и Koesler Jorpes Osborne, Jones и Leavenworth; Schryver	Journ. biol. Chem., 43, 57 (1920) Biochem. Journ., 26, 157 (1930) Am. Journ. Physiol., 24, 252 (1909) Proc. Roy. Soc. B, 99, 476 (1926)

¹) См. стр. 163.

Название амино- кислоты	Метод опре- деления в виде деривата	Т. пла- вления деривата
Лизин	Пикрат	252 взр
Фенил- аланин	Синяя аммо- ниевая соль ортодигидро- нитробен- зойной к-ты	3 (34) Дис
Тирозин	1. В свобод- ном виде 2. $(N_2WO_4 + Na_2M_2O_4) + H_3PO_4$	3 (34) Дис
Глипто- зан	Реактив на мочевую кислоту	
Пролин	1. Пикрат 2. Гидантоин 3. Кадмиевая соль 4. Рейнекат 5. Платино- вая соль ги- дриновой к.	
Пролин и ксипро- лин	Конденсация пирролина и оксипирро- лина с p-ди- метиламино- бензальде- гидом или с изатином	
Листин	1. Гидразин- сульфат Газометр. 2. Мочевой реактив 3. Нафтохи- нон Колорим. 4. Сульфо- новый натр 5. Меркап- тид меди 6. Иодомет- рич	

Название амино- кислоты	Метод опре- деления ■ в виде деривата	Т. пла- вления деривата	Метод изолирова- ния	Автор	Источник
Лизин	Пикрат	252° (со взрывом)	Медный метод	Brazier	Biochem. Journ., 24, 1188 (1930)
Фенил- аланин	Синяя аммо- ниевая соль ортодиаци- дегидроди- нитробен- зойной к-ты		Гидролиз, нитрование, нагревание с гидроксил- амином. Колориметр	Kapeller Adler	Biochem. Zeit., 252, 185 (1932)
Тирозин	1. В свобод- ном виде 2. $(\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{M}_2\text{O}_4) + \text{H}_3\text{PO}_4$	316° (343° по Dunn'y)	Гидролиз с $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или с NaHO Колорим.	Folin и Ciocalteu Folin и Looney	Journ. Biol. Chem., 73, 627 (1927) Journ. Biol. Chem., 51, 421 (1922)
Трипто- фан	Реактив на мочевую кислоту		Ртутное соединение Колориметр	Folin и Ciocalteu	Journ. Biol. Chem., 73, 627 (1927)
Пролин	1. Пикрат 2. Гидантонин 3. Кадмиевая соль 4. Рейнекат 5. Платино- вая соль ги- гриновой к.	— — — —	Бутиловый и метиловый Медный метод — —	Osborne, Jones и Leavenworth Town Kapfhammer и Eck; Engeland	Am. Journ. Physiol. 24, 252 (1909) Biochem. Journ., 22, 4 (1928) Zeit. physiol., Chem. 170, 294 (1927)
Пролин и оксипро- лин	Конденсация пирролина и оксипирро- лина с <i>p</i> -ди- метиламино- бензальде- гидом или с изатином		Окисление с гипохло- ритом Колориметр	K. Lang	Zeit. physiol. Chem., 290, 148 (1933)
Цистин	1. Гидразин- сульфат Газометр. 2. Мочевой реактив 3. Нафтохи- нон Колорим. 4. Сульфо- новый натр 5. Меркап- тид меди 6. Иодомет- рич	— —	Гидролиз " " Гидролиз с H_2SO_4 —	Baernstein Folin и Marenzi Sullivan-Prunty W. Lugg Vickery и White Okuda Teruuchi и Okabe	Journ. Biol. Chem., 89, 125 (1933) Journ. Biol. Chem., 83, 103 (1929) Biochem. Journ., 27, 387 (1933) Biochem. Journ., 27, 668 (1933) Journ. Biol. Chem., 99, 641 (1932) Journ. Biochem., 5, 20 (1925) Journ. Biochem., 8, 459 (1928)

уреазы. А. Bonot и Th. Cahn¹⁾ применяют с большим успехом для определения мочевины к-антгидрол.

Определение аминокислотного азота может быть осуществлено при помощи β -нафтохион-4-сульфоната натрия по способу Folin-Wu²⁾.

В эдестине общее содержание дикарбоксильного азота составляет 15,6%, из них 5,8% приходится на азот аспарагиновой кислоты и 9,85% на азот глутаминовой кислоты; амидный азот составляет 10,1%, так что 64,7% всех дикарбоксильных аминокислот находится в виде амидов.

Изолирование аспарагина из эдестина осуществляется последовательным энзимолизом эдестина посредством пепсина (90 часов), трипсида (4 дня) и дрожжевой дипептидазы (4 дня). Кишечный эрепсин должен быть исключен в виду его дезаминирующего действия (M. Damodaran)³⁾. Аналогичным образом найден в глиадине глутамин.

Содержание метионина в протеинах определяется посредством нагревания 0,5 г протеина с иодистоводородной кислотой уд. веса 1,7 в присутствии желтого фосфора и поглощением образовавшегося иодистого метила раствором AgNO_3 в абсолютном спирте. Иодистый метил промывается предварительно, во-первых, 20%-ным раствором сернокислого кадмия, подкисленным серной кислотой, и, во-вторых, суспензией из красного фосфора для удержания сероводорода, иода и иодистоводородного газа.

Определение иода, соответствующего количеству иодистого метила, производится посредством титрования количества избыточного азотнокислого серебра с 0,02 норм. KCNS с прибавлением азотной кислоты и насыщенного раствора железных квасцов. (Способ Н. Ваернштейна⁴⁾).

ТАБЛИЦА 31.

Распределение различных форм серы в протеинах в процентах безводного и беззольного сухого вещества.

Название протеина	Общее содержание серы	Содержание цистина	Содержание метионина	Содержание серы	
				в виде цистина	■ в виде метионина
Овальбумин	1,60	2,27	4,57	37,8	61,4
Эдестин	0,99	1,79	2,07	47,8	44,6
Фибрин	0,97	1,64	2,37	45,0	52,5
Казеин	0,90	0,65	3,53	19,3	84,2
Альбумин крови	1,83	2,52	5,29	36,9	62,1
Глиадин	0,99	2,74	2,03	73,7	34,1
Зеин	0,93	1,58	2,35	45,3	54,1
α -глобулин из семян томата	0,97	1,42	3,14	39,1	59,6
β -глобулин из семян томата	0,79	1,56	1,72	53,0	56,8

¹⁾ Zeitschr. Unters. Lebensm., **64**, 401, (1932); Comp. rend., **184**, 246, (1927)

²⁾ Journ. biol. Chem., **51**, 377, 1-22.

³⁾ Biochem. Journ., **26**, 235, (1932) **26**, 1704, (1932).

⁴⁾ Journ. biol. Chem., **97**, 663 (1932).

ТАБЛИЦА 32.

Определение цистина в протеинах различными методами.

Название протеина	Медно-меркап-тидный способ	Способ Folin и Margenzi	Колориметрический по Сулливану	Иодометрический Окуда	Способ Фолин и Лунни	Способ газометрический Бернштейна
Эдестин	1,25	1,35	1,22	1,32	0,75	1,79
Глиаин	2,06	2,18	2,16	2,44	2,32	2,74
Зеин	0,91	1,03	0,03	—	0,5	1,58
Казеин	0,21	0,30	0,30	—	0,25	0,66
Лактальбумин	2,56	—	2,29	2,44	3,98	3,77
Фибрин	1,51	—	—	1,48	3,5	1,64
Гемоглобин ¹⁾	0,41	—	—	—	—	—
Шерсть	9,53	—	—	—	—	—

Принцип циклопептидного анализа белка.

В строении белка существуют, повидимому, гидростабильные псевдопептидные связи, которые только при продолжительном нагревании с водой испытывают перегруппировку в гидролабильные истинные пептидные связи, способные гидролитически расщепляться с образованием аминокислот. Если белок нагревать в автоклаве в течение 6 часов при 180° с 2%-й H_2SO_4 , то среди продуктов подобного парциального каталитического расщепления могут быть обнаружены чрезвычайно резистентные (упорные) по отношению к гидролизу соединения, требующие для своего расщепления свыше 36 часов кипячения с конц. HCl . Среди подобных соединений при катализе казеина был найден цикло-пролил-пролил-лейцин, а при катализе кровяного альбумина цикло-лейцил-лейцил-пролин. Эта резистентность псевдопептидных связей в условиях водного каталитического расщепления белков дает возможность изолирования и учета циклических соединений, предшествующих стадиям распада белка на пептиды и аминокислоты.

Если бы удалось аналитическую характеристику белков обосновать на более сложных и повидимому более натуральных компонентах их строения (блоках), а не только на аминокислотах (кирпичах), то это создало бы ряд исключительных преимуществ при изучении белков.

Во-первых, циклопептиды и другие циклические формы сочетания азота составляют не вторичные продукты гидролитического распада, а более непосредственные и первичные звенья строения. Во-вторых, химическое распознавание циклопептидов надежнее и проще, чем отождествление аминокислот. Аминокислоты не обладают собственно говоря определенными точками плавления, а могут быть охарактеризованы только по точкам разложения. Циклопептиды и другие циклические компоненты белка обладают, напротив, истинными точками плавления и легче могут быть получены в чистом виде.

¹⁾ При допущении 1 частицы цистина в молекуле гемоглобина его молекулярный вес составляет 66 400.

В-третьих, поскольку циклопептиды и другие циклосоединения приводят при гидролизе к аминокислотам, строение циклопептидов поддается сравнительно более легко опознаванию.

В настоящее время анализ белковых веществ представляет в сущности анализ аминокислот белковых гидролизатов. При этом гидролиз применяется либо кислотный, либо щелочной. Часть аминокислот определяется в отдельных пробах посредством колориметрирования (тирозин, триптофан, цистин, аргинин, гистидин), другая часть — в виде различных форм сочетания азота „по азоту“ гистидина, аргинина, лизина, аспарагиновой и глутаминовой кислот; и в том и в другом случае соответствующие аминокислоты не подлежат изолированию. Существует еще систематический анализ аминокислот, главным образом, моноаминокислот, но он далеко не надежен. Эстерный метод Э. Фишера настолько сложен и условен, что от него приходится отказаться даже после Декинского видоизменения, т. е. обработки норбутиловым спиртом для отделения пролинов и дикарбоновых моноаминокислот. Гидролизатная смесь аминокислот настолько сложна, что не может быть непосредственно анализируема. Анализ должен предшествовать разделению. Мы имеем следующие методы разделения: 1) дестилляция эстеров аминокислот по Э. Фишеру; 2) экстракционное разделение аминокислот, напр., по Декину экстракция гидролизата амилловым, норбутиловым и пропиловым спиртом или по Тауну-Бразьеру экстракция медных солей метиловым спиртом и водою; 3) кристаллизационное фракционирование медных, цинковых и др. рода солей аминокислот; 4) осаждение некоторой группы аминокислот или определенной аминокислоты: напр., осаждение диаминокислот фосфо-18-вольфрамовой (т. е. с отношением атомов фосфора к атомам вольфрама равным 18) кислотой; осаждение аргинина в виде флавианата, пролина в виде рейнеката; 5) пермутирование, напр., сорбция диаминокислот пермутитом; 6) превращение смеси аминокислот в смесь альдегидов и разделение последних посредством фракционированной отгонки, напр., способ Фюрта для определения аланина и др. моноаминокислот; 7) окисление и определение характерного продукта окисления, напр., определение фенилаланина по бензойной кислоте; 8) метилирование и изолирование характерного продукта метилирования, напр., при определении пролина по Энгеланду в виде платината гигриновой кислоты. Наиболее общими и ходовыми методами разделения и выделения аминокислот являются 2, 3 и 4; остальные имеют ограниченное или частное применение. Весьма важно иметь постоянно в виду, что в гидролизатной смеси разделению и выделению отдельных аминокислот мешает одновременное присутствие не только других аминокислот, но и других компонентов гидролизатной смеси, как-то глюкоидных групп, продуктов окисления, редукции, деструкции (разрушения) как аминокислот, так и продуктов незавершенного гидролиза или продуктов вторичной конденсации или ретроградации.

Для превращения белка в смесь циклопептидов и аминокислот с преобладанием первых, т. е. в катализатную смесь белок подвергается каталитическому расщеплению в автоклаве посредством

разбавленных водных растворов минеральных кислот или углекислых щелочей (2% H_2SO_4 , 2% HCl , 2% H_3PO_4 , 2% Na_2CO_3 , 2% K_2CO_3 , 2% NH_3 , 0,1% — 0,01% NaNO). Катализат фракционируют по экстракционному способу, извлекая кислые и щелочные водные растворы посредством эфира, хлороформа, амилового спирта, уксусного этила, сероуглерода, и затем разделяя сухой остаток по выпаривании нейтрализованного водного раствора ацетоном и метанолом.

Возможно, что лучшие выходы циклопептидов достигаются при катализе вышеуказанными реактивами, однако, при применении не-водных растворов, напр., метаноловых растворов минеральных кислот, щелочей или органических оснований или хлорангидридов органических кислот в индифферентном растворителе.

Применяя непрерывно действующие экстракционные аппараты, возможно количественное извлечение катализата тем или иным экстракционным растворителем и количественный учет выходов сухого остатка отдельных фракций, контролируя аналитически распределение в них общего азота, циклического азота и аминокислотного азота. Каждая фракция для аналитического исследования затем подвергается вторичному гидролизу посредством кипячения с конц. HCl в течение 36 и более часов и полученный гидролизат, в котором содержание аминокислот по Ван-Слайку остается постоянным при различных по продолжительности сроках кипячения, испытывается микрометодами на содержание аминокислот: 1) по комбинированному методу Теймен-Слайк-Каветт-Дамодарана устанавливается процентное содержание во всей фракции амидного азота, азота дикарбоновых аминокислот, азота моно-аминокислот, азота-диаминокислот, а также азота гистидинового, аргининового и лизинового; 2) при помощи колориметрических методов определяется содержание во всей фракции тирозина, цистина, триптофана, аргинина, гистидина (целесообразно для определения тирозина и триптофана провести отдельный щелочной гидролиз некоторой пробы фракции); 3) в отдельной пробе фракции определяются пролин и оксипролин; 4) в отдельной пробе фракции определяется фенилаланин; 5) в отдельной пробе фракции определяют метионин и общую серу; 6) отдельную порцию общего гидролизата обрабатывают по методу Тауна-Бразьера для количественного учета, главным образом, моно-аминокислот, пользуясь также способом Фюрта для определения глицина и аланина путем превращения их в соответствующие альдегиды.

Количественное определение аланина в протеинах производится по способу O. Fürth a, при чем аланин при помощи нитрита натрия первоначально превращают в молочную кислоту, а последнюю затем посредством перманганата окисляют в ацетальдегид (способ Friedemann, Cotonio, Shaffer). Ацетальдегид дестиллируют при 40° в раствор бисульфита; ацетальдегид-сернистую кислоту разлагают с Na_2HPO_4 и титруют раствором иода. Аланин может быть определен в присутствии лейцина, дающего изовалеральдегид с температурой кипения 92° , тогда как ацетальдегид кипит при 23° ; в присутствии глицина образуется формальдегид, не разлагающийся при действии Na_2HPO_4 на

бисульфит. В при-
тальдегид с тем
кислота при дей-
ствую перманган-
в протеинах опре-
по Foreman у осаж-
в виде известково-
удаляют фосфоро-
и часть цистина,
определяют аланин
и перманганат кал-
W. Boyd дает
нокислот белковы-
вых дериватов и г-
выпариванием в ва-
виной или KCNO
тонов выделяется
цина, изолейцина и
минопроизводные
деляются этиловы-
часть лейцина, изо-
и оксипролин. Да-
чением эфиром, и
в спирте, а также
цистин, цистеин и
Выражая все п-
руя все многочи-
тролировать пол-
Выявив аналити-
получаем ориен-
Если, напр., Ван-
не будет совпада-
азотом), то следу-
т. е. пролина или
гетероциклическо-
После аналит-
фракция подверг-
ных растворител-
тидов. Устанавли-
их молекулярный
дуального цикло-
в течение 36 часо-
образно указания
фракции, испыты-
вышеуказанными
честв аминокисл-
представляется не-
определение циклоп-

1) По способу O. F.
2) Фюрта (21.8%)
3) Biochem. J.

бисульфит. В присутствии тирозина образуется *p*-оксифенилацетальдегид с температурой кипения в 255—256°. Аспарагиновая кислота при действии нитрита дает яблочную кислоту, окисляемую перманганатом с образованием ацетальдегида. Аланин в протеинах определяют таким образом, что из гидролизата по Fogman'у осаждают аспарагиновую и глутаминовую кислоты в виде известковых солей нерастворимых в спирте, из фильтрата удаляют фосфовольфрамовой кислотой базические аминокислоты и часть цистина, и в подготовленных таким образом пробах определяют аланин, как указано выше, применяя нитрит натрия и перманганат калия¹⁾.

W. Boyd дает метод последовательного определения аминокислот белковых гидролизатов при посредстве карбамино-вых дериватов и гидантоинов. Гидролизат после удаления HCl выпариванием в вакууме нейтрализуют и затем кипятят с мочевиной или KCNO и слабо подкисляют; при этом часть гидантоинов выделяется в виде осадка; это смесь гидантоинов лейцина, изолейцина и фенилаланина. В растворе остаются карбаминопроизводные моноаминомонокарбоновых кислот. Они разделяются этиловым спиртом при pH 4; в раствор переходят часть лейцина, изолейцина и фенилаланина, валин, аланин, пролин и оксипролин. Дальнейшее их разделение достигается извлечением эфиром, хлороформом и бензолом. Нерастворимыми в спирте, а также в эфире и хлороформе являются глицин, серин, цистин, цистеин и тирозин²⁾.

Выражая все полученные данные в процентах азота и суммируя все многочисленные формы сочетания азота, можно контролировать полноту превращения белка в продукты распада. Выявив аналитически аминокислотный состав каждой фракции, получаем ориентацию о возможном строении циклопептидов. Если, напр., Ван-Слайковский аминокислотный азот после гидролиза фракции не будет совпадать с общим азотом (Дюма-азотом или Кьельдаль-азотом), то следует допустить наличие во фракции иминокислоты, т. е. пролина или оксипролина или нерасщепляемого гидролизом гетероциклического азотистого соединения.

После аналитического обследования каждая экстракционная фракция подвергается дробной кристаллизации из индифферентных растворителей для выделения индивидуальных циклопептидов. Устанавливают точки плавления отдельных циклопептидов, их молекулярный вес, их элементарный состав; навеска индивидуального циклопептида подвергается гидролизу с конц. HCl в течение 36 часов или щелочью и полученные гидролизаты, согласно указаниям первого аминокислотного исследования всей фракции, испытывают на содержание аминокислот, пользуясь вышеуказанными микрометодами. В случае несоответствия количеств аминокислотного азота с общим азотом циклопептида, представляется необходимым произвести гидролитическое расщепление циклопептида в большем масштабе и ближе исследовать

¹⁾ По способу O. Fürth'a найдено следующее содержание аланина в протеинах: фибрин (21,8%), зеин (8,9%), казеин (5,3%), кератин (3,8%), желатина (2,5%).

²⁾ Biochem. Journ. 27, 1838 (1933).

продукты расщепления, среди которых может находиться либо неизвестная еще аминокислота, либо иное какое-либо азотистое соединение.

Следуя точно вышенамеченным путем, можно в значительной степени не только систематизировать, углубить и уточнить анализ белков, сообщив ему единство и общность, но и подойти к более крупным структурным комплексам белка, к циклопептидам, а также аналитически с небольшими количествами вещества выявлять их строение. Этот путь является единственным целесообразным путем дальнейшего продвижения исследований в области белковых веществ в сторону синтетического приближения к протеонам, к пептонам и белковой мицелле. Исходить от аминокислот, весьма трудно доступных и трудно поддающихся очистке, для построения „натуральных“ пептидов, затем провести большую и трудную работу по систематическому синтезу натуральных цикло-три- и полипептидов, чтобы, наконец, иметь возможность заняться изучением свойств и дериватов этих циклопептидов и сравнением их с натуральными циклопептидами из белков — все это потребовало бы огромных усилий, весьма продолжительных сроков, исчисляемых десятилетиями, и отдалило бы решение проблемы строения белка. Следуя намеченному выше пути и используя его для препаративного получения циклопептидов из белков, можно надеяться в ближайшие сроки, исчисляемые годами, исходя из циклопептидов известного строения и сравнительно доступных, воспроизвести протеоны, т. е. сцепления циклопептидов в высокомолекулярные агрегаты, подобные пептонам, и затем воспроизвести белковую мицеллу, включив в систему построения протеинов глюкоидные, серусодержащие или фосфорсодержащие органические комплексы¹⁾.

10. Синтетическое получение аминокислот.

Большинство химических взаимодействий между двумя или несколькими соединениями представляют собою сопряженные разложения и присоединения, т. е. комбинацию распада и синтеза. Однако, в специальном смысле синтезом нельзя считать сравнительно неглубокие преобразования соединения, касающиеся его отдельных группировок, но не касающиеся общего строения; продуктами синтеза, таким образом, не будут дериваты, хотя бы они и увеличивали молекулярный вес исходного соединения, и продукты окисления и восстановления, хотя бы они и не сопровождались уменьшением молекулы.

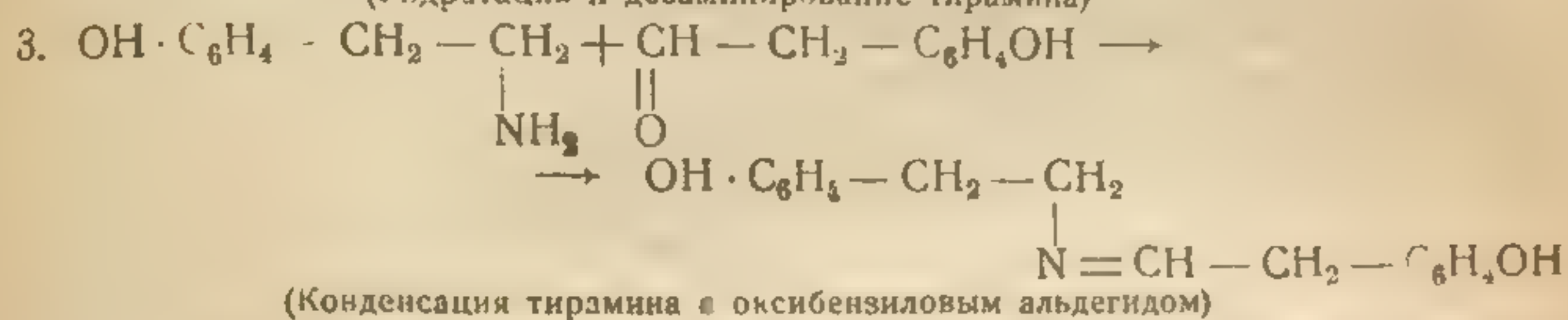
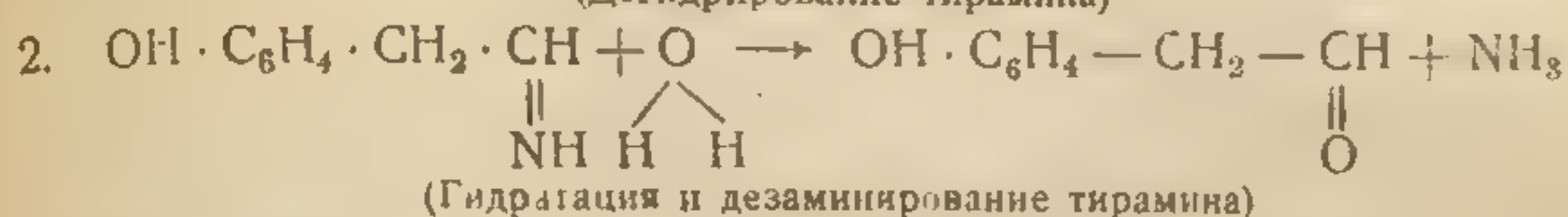
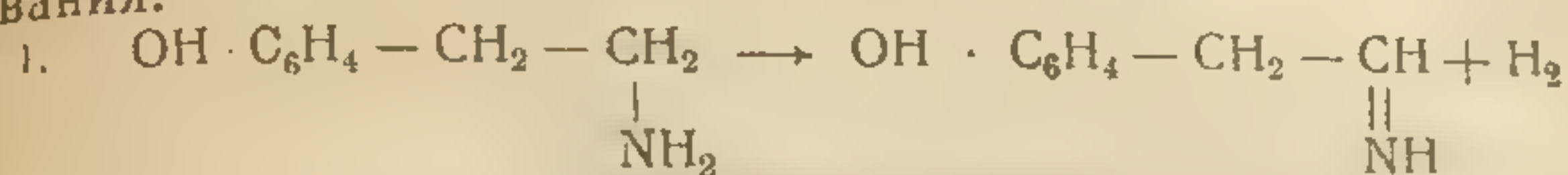
Характерными чертами типичного синтеза являются: 1) его многостадийность; 2) необратимость, имея в виду не единичную стадию, которая может быть и обратима, а всю совокупность реакций, начиная от первичной стадии до конечного продукта.

Имеющее место самопроизвольное (спонтанное) увеличение величины молекулы при полимеризации (образование паральдегида, циануровой кислоты, ассоциатов протеонов нативного белка и т. п.) нельзя считать синтетическим процессом. Преобразование пептида в циклопептид, сопровождаемое некоторым

¹⁾ См. В. Садиков. Проблема белка. 1933 г.

уменьшением величины молекулы, является тем не менее синтетическим процессом, происходящим спонтанейно и сопровождающимся преобразованием строения вещества.

Примером биодинамического синтеза может служить действие тираминоксидазы на тирамин с образованием Шиффовского основания.



Синтезы биоорганических соединений, т. е. искусственное их построение из более простых соединений известного строения, имеют весьма важное значение: во-первых, таким образом дается окончательное доказательство строения того или иного биоорганического вещества; во вторых, выявляются те пути, при помощи которых биоорганическое вещество могло возникнуть; в-третьих, ближе познаются потенции и свойства как самого синтезируемого вещества, так и ближайших его дериватов (производных).

Среди видов синтеза, с которыми соприкасается биохимия, следует различать: а) Синтезы химические, осуществляемые *in vitro* при содействии иногда сильно действующих реагентов, высоких концентраций их и при участии высоких температур. б) Синтезы биодинамические, протекающие в недрах живых организмов, или при участии микробов и энзимов переживающих органов. Эти синтезы совершаются в пределах биологических температур, по большей части в чрезвычайно короткие сроки времени, без применения сильно действующих реагентов. Часть этих биодинамических синтезов протекает спонтанейно и силу перегруппировок в молекуле, часть подобных синтезов представляет собою продукты реверсии, возникающие как фаза равновесия в системе распада и воссозидания. Спонтанейные и реверсионные синтезы возможны и *in vitro*, но они не приобретают особенно большого значения сравнительно с синтезами чисто химическими.

Химические синтезы, в частности синтезы аминокислот, имеют для биохимика еще особое, специальное назначение. Опираясь на биохимические субстраты, вещества и соединения, биохимик постоянно имеет в виду их отношение к биологическим реагентам, к энзимам всякого рода, и должен иметь возможность характеристики и дифференцирования этих энзимов, весьма тонко избирательно относящихся к субстратам только определенного строения и конфигурации, поэтому синтетические продукты, аминокислоты, пептиды и циклопептиды нередко являются реагентами для распознавания энзимодействий.

Продукты химического синтеза никогда не приводят непосредственно к „натуральным“ веществам, т. е. к таким веществам, которые мы встречаем в организмах, как продукты биодинамического синтеза. При химических синтезах мы всегда имеем дело с рацематами (димерами), тогда как организмы всегда вырабатывают мономерные энантиоморфные, оптически деятельные вещества. Для разделения рацематов нужно проводить дополнительные операции, пользуясь участием других оптически деятельных веществ, например, алкалоидов или органических кислот.

При химических синтезах мы имеем дело с весьма сложным течением реакций, когда взятые вещества реагируют одновременно в нескольких разных направлениях, что часто очень снижает выходы искомого продукта синтеза; мы имеем дело с возможностями вторичных реакций между первично возникшими соединениями, мы имеем дело со многими последовательными стадиями синтеза, которые расчленены оперативно; и, наконец, продукты синтеза никогда не представляются в непосредственной чистоте, свойственной продуктам биодинамического синтеза. Все это до такой степени может понижать выходы синтетического продукта, что в большинстве случаев этот продукт является более доступным, если исходить для его получения из натуральных биоорганических субстратов. Например, многие аминокислоты проще и скорее можно добыть посредством расщепления соответствующих белков, чем при помощи существующих способов синтеза. Подобное явление нужно считать временным; несомненно, органическая химия найдет исходные вещества, достаточно дешевые и удобные, и найдет способы их синтетической переработки, достаточно быстрые и эффективные, дабы сделать аминокислоты и другие биоорганические соединения широким достоянием. Примером возможности таких достижений может служить, например, синтез индиго.

При разработке новых синтезов сложных соединений (алкалоидов, аминокислот, пептидов) мы имеем дело либо с подбором и с новой комбинацией отдельных уже ранее известных простейших синтетических операций (синтетических деталей), либо с применением новых неизвестных деталей. В общих чертах всякий синтез сводится к монтажке деталей и поэтому, приступая к новому синтезу какого-либо соединения, необходимо не только быть знакомым с синтетическими деталями других синтезов, но и уметь их монтировать согласно определенному плану, основанному на свойствах синтезируемого соединения, подобно тому как сложная машина собирается из множества стандартных деталей по определенным чертежам. В виду этого мы приводим здесь многие синтезы аминокислот, не имеющие непосредственного практического значения, но ценные по составляющим их синтетическим деталям.

Существующие способы синтеза аминокислот и их биодериватов можно распределить по следующим группам.

I. Галогенацильные (гликоколь, аланин, буталанин, норвалин, изовалин, норлейцин, лейцин и т. д.).

II. Циангидриновые
III. Малоновые (фенил-)
IV. Гиппуровые (фенил-)
V. Фталымидные (фенил-)
VI. Глицинангидриды
VII. Комбинированные
VIII. Специальные (гидрохлорид адреналина).

Главнейшей задачей является получение в чистоту исходных веществ. Это может быть достигнуто следующими способами:

1) Взаимодействием кислот и аммиаком.
2) Взаимодействием кислот и амидом сульфидов.
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} - \text{COOH} + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} - \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{NH} - \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$
3) Передачей азота

$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} + \text{K} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3$
 Cl

4) Присоединением предельной кислоты
 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$

5) Редукцией оксимов
 $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{COOH}$
 ||
 NOH

6) Присоединением
 $\text{CH}_3 - \text{HC} - \text{OH}$
 ||
 CN + $\text{NH}_3 \rightarrow$

7) Редукцией нитрилов
 $\text{N} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 -$
 $\rightarrow \text{H}_2\text{N} -$

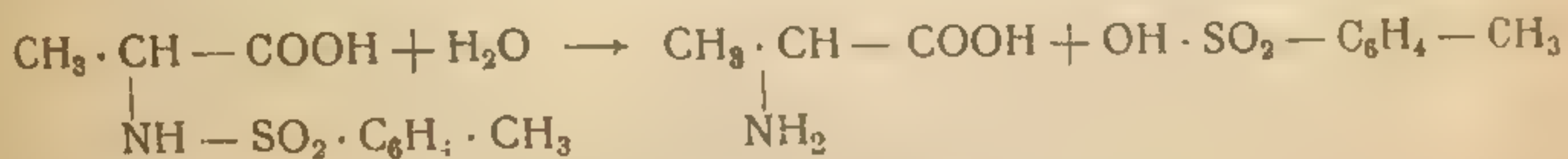
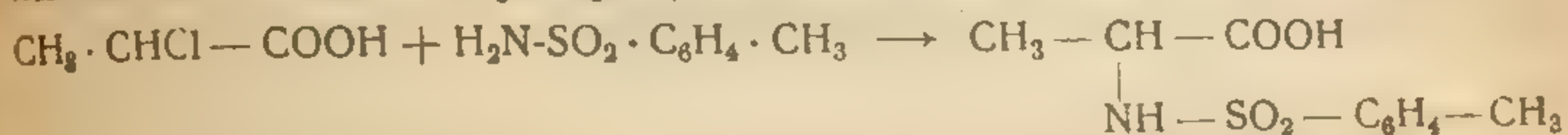
8) Образованием нового кольца (см. синтетический способ)
9) Аминогруппа мочевины с помощью

- II. Циангидриновые (гликоколь, аланин, серин, изовалин, и т. д.)
 III. Малоновые (фенилаланин, лейцин, изолейцин, пролин, лизин).
 IV. Гиппуровые (фенилаланин, тирозин, триптофан).
 V. Фталымидные (аргинин, метионин).
 VI. Глицинангидридные (тирозин, диоксифенилаланин).
 VII. Комбинированные (глутаминовая, аспарагиновая кислоты).
 VIII. Специальные (гистидин, цистеин, глутатион, тироксин, адреналин).

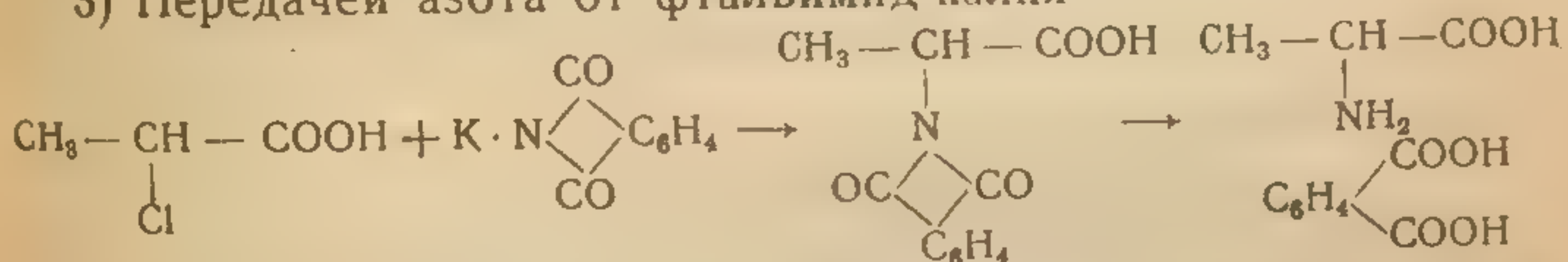
Главнейшей задачей при синтезе α -аминокислот является введение в частицу исходного вещества аминогруппы в α -положении. Это может быть достигнуто следующими путями:

1) Взаимодействием между галоидом α -галоидозамещенной кислоты и аммиаком.

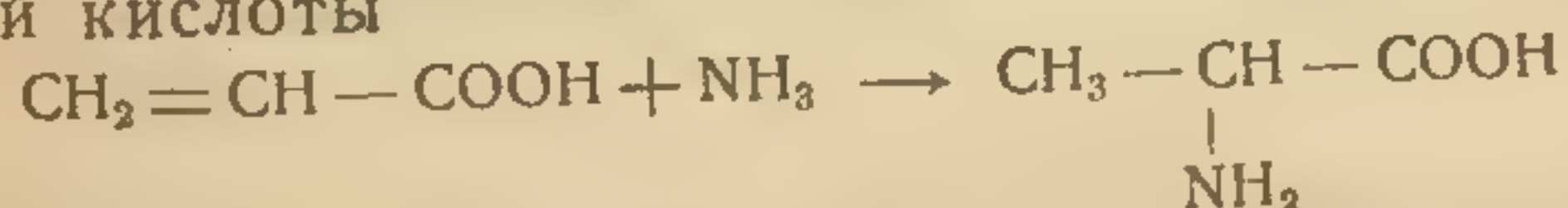
2) Взаимодействием между галоидом α -галоидозамещенной кислоты и амидом сульфоароматической кислоты:



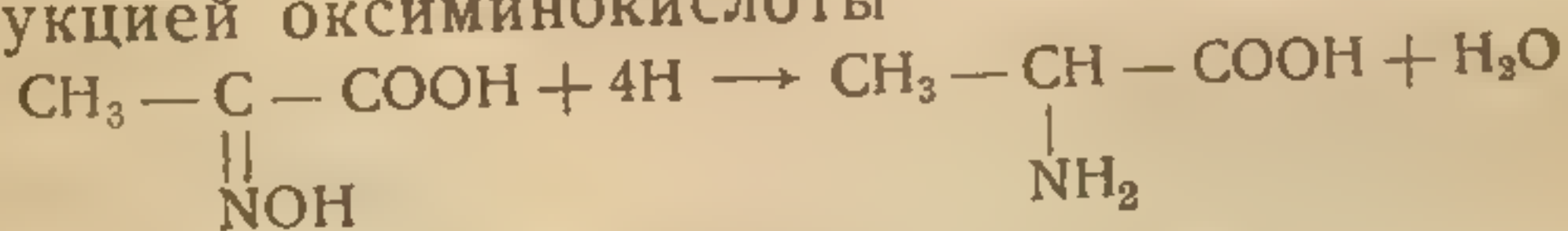
3) Передачей азота от фталымид-калия



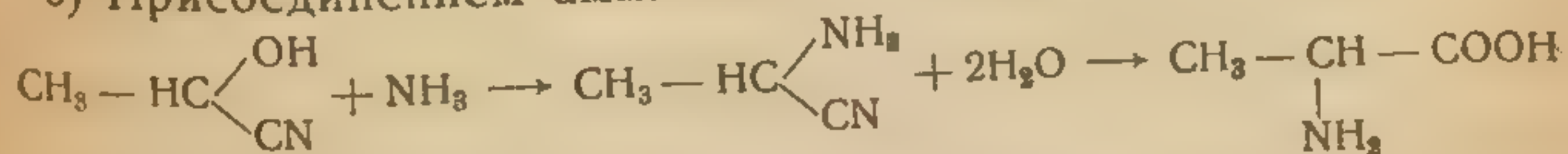
4) Присоединением элементов аммиака к двойной связи непредельной кислоты



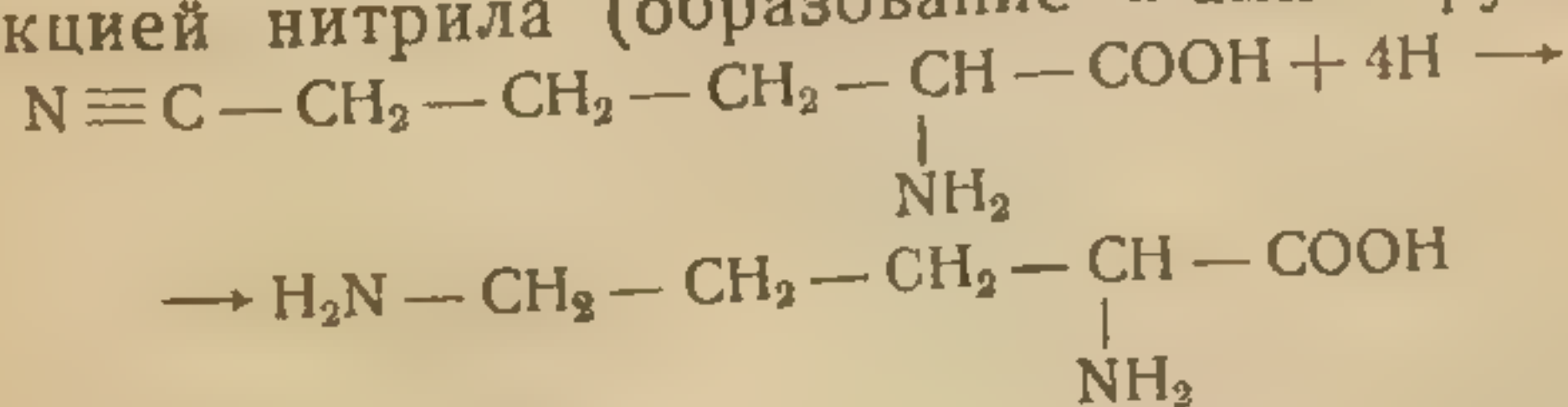
5) Редукцией оксиминокислоты



6) Присоединением аммиака к оксинитрилу



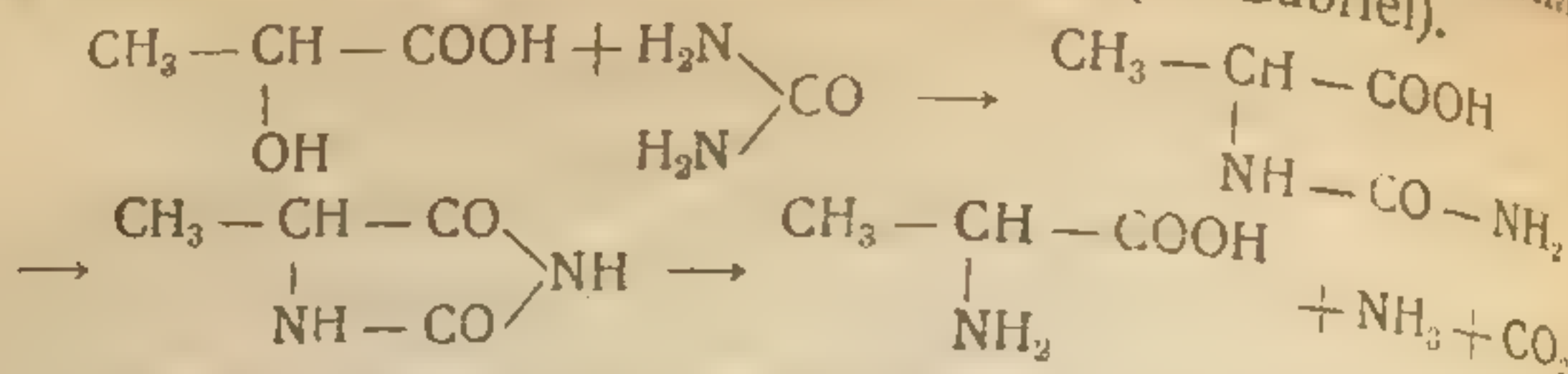
7) Редукцией нитрила (образование ω -аминогруппы)



8) Образованием ω -аминогруппы при расщеплении пиперидинового кольца (см. синтез лизина).

9) Аминогруппа может быть введена в оксикислоты при помощи мочевины с предварительным образованием уреидного и

гидантоинового производного и с последующим отщеплением CO_2 и NH_3 из карбаминильного остатка (S. Gabriel).



Что касается происхождения карбоксила, то он берется либо из исходной алифатической, одноосновной кислоты, либо из малоновой кислоты, либо образуется вторично при обмыливании нитрила.

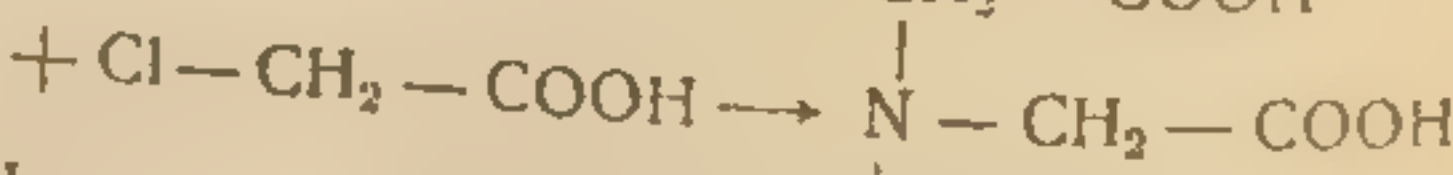
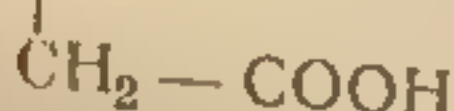
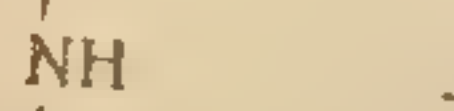
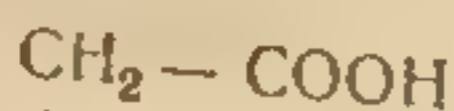
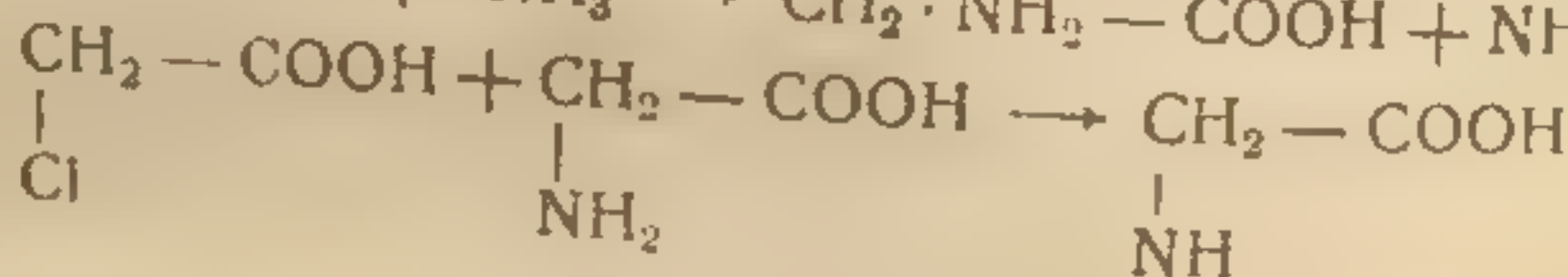
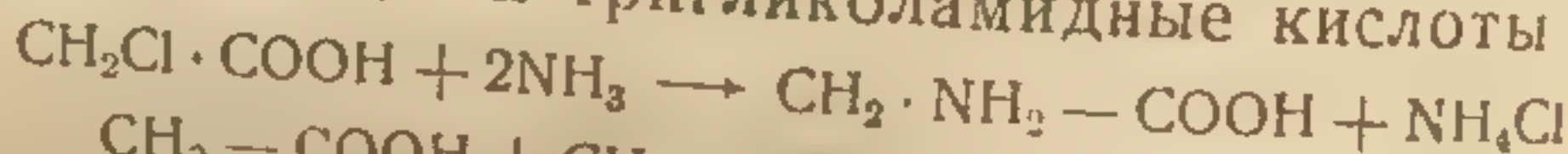
Синтетические аминокислоты до сих пор пока мало доступны для промышленного использования в виду несовершенства способов синтеза (плохие выходы, множественность стадий) и дороговизны исходных веществ. Наиболее обнадеживающими, в смысле практической применимости, являются два пути, а именно: во-первых, галогенацильный, имея в виду сравнительную доступность алифатических кислот и их галогенирование; и во-вторых, присоединение аммиака к непредельным кислотам (акриловые методы). Последний путь наиболее, по видимому, приближается к природным условиям возникновения аминокислот в организмах растений и животных.

Синтезы моноаминокислот.

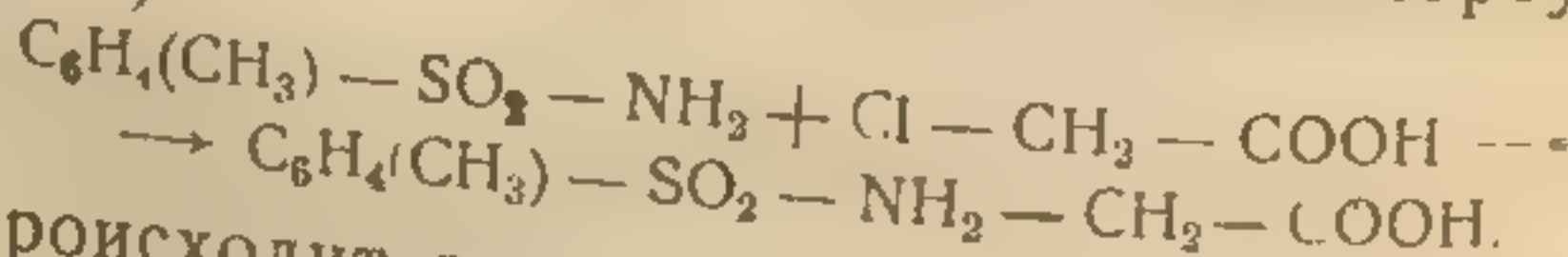
Глицин.

В настоящее время известно много способов синтеза глицина.

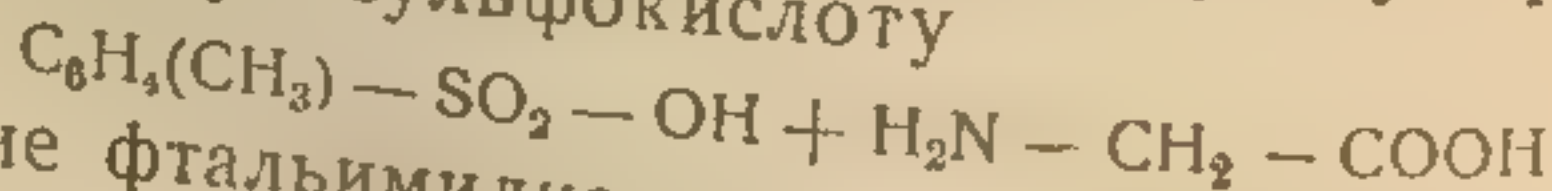
1. Действие большого избытка аммиака на монохлор- или монобромуксусную кислоту, при чем в качестве побочных продуктов образуются ди- и тригликоламидные кислоты (Heintz):



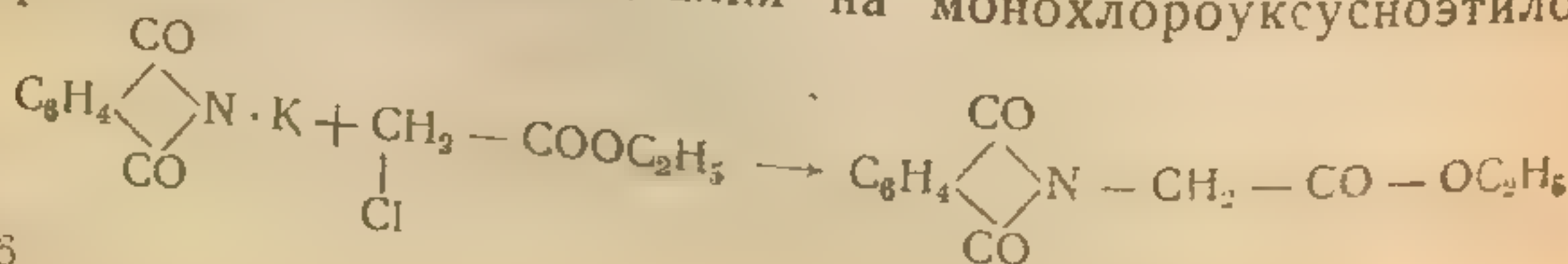
2. Действие *p*-толуолсульфамида на монохлоруксусную кислоту (Schrötter)



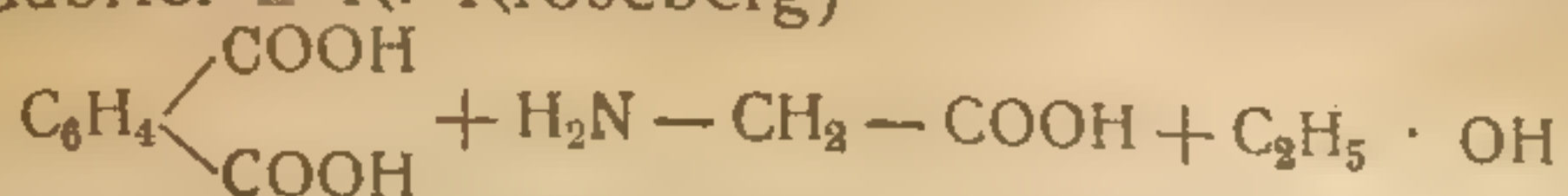
С водой происходит расщепление *p*-толуолсульфамидоглицина на глицин и *p*-толуолсульфокислоту



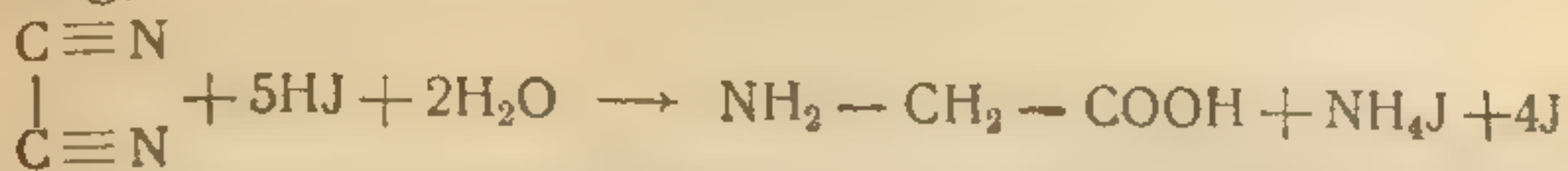
3. Действие фталымидкалия на монохлоруксусноэтиловый эфир:



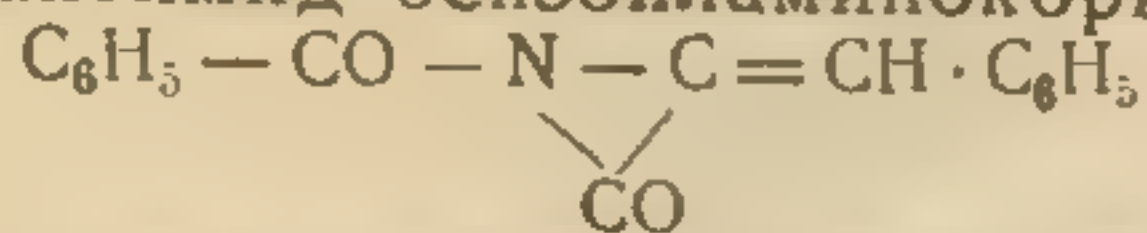
При расщеплении с HCl образуется фталевая кислота, глицин и спирт (S. Gabriel ■ K. Kroseberg)



4. При пропускании цианистого водорода в конц. (уд. вес 1,96) кипящую иодистоводородную кислоту идет следующая реакция (A. Emmerling):

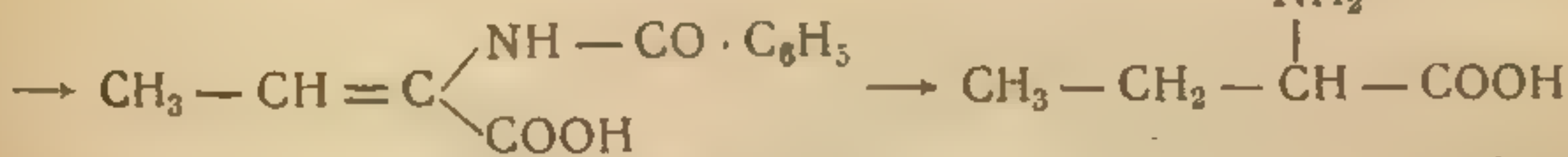
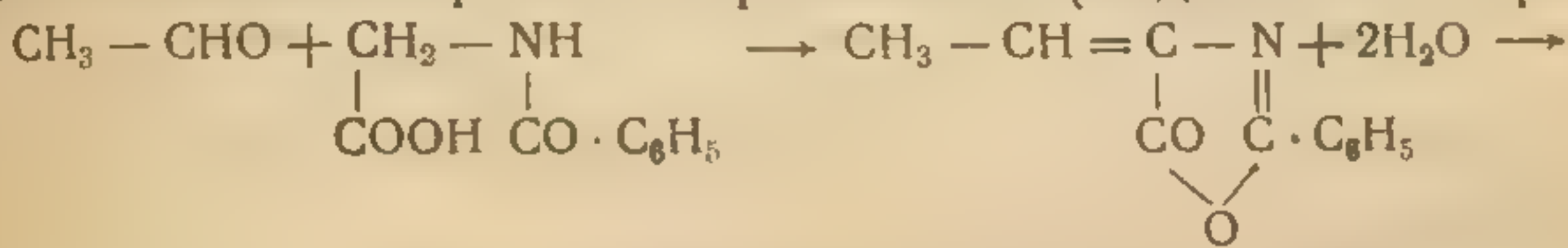


5. Для качественного обнаружения малых количеств глицина применяется следующая реакция: превращение в гиппуровую кислоту, затем в лактимид бензоиламинкоричной кислоты:

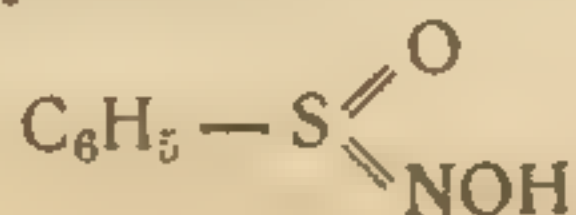


с т. пл. 165—170°. При нагревании с NaHO лактимид переходит в фенилпирувиновую кислоту, дающую с раствором FeCl₃ зеленое окрашивание, а также фенилгидразон с т. пл. 161° (K. Spiro).

При конденсации гиппуровой кислоты с альдегидами образуются бензальоксазолы, трудно растворимые в воде и дающие с серной кислотой красное окрашивание (Родионов и Королев).



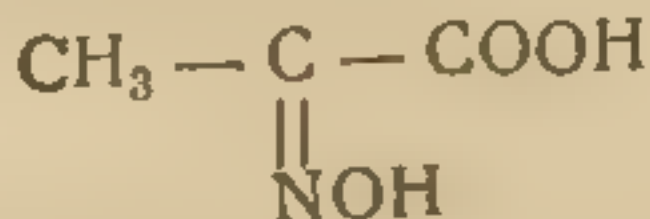
Эта реакция на альдегиды чувствительнее, чем реакция Анжели-Римини с бензосульфогидроксамовой кислотой:



и FeCl₃.

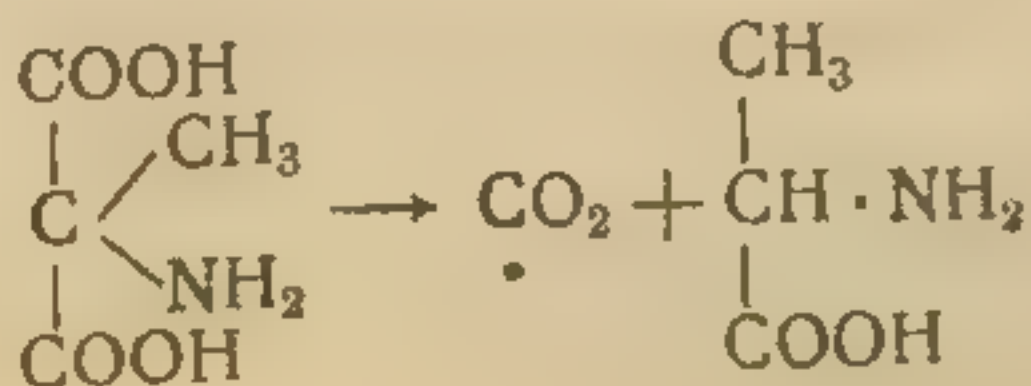
А л а н и н.

Он получается синтетически из ацетальдегида посредством циангидриновой реакции после обмыливания аминопропионитрила (A. Strecker; Н. Зелинский и Г. Стадников); или из ацетальдегида и цианистого аммония (Н. Любавин); или из ацетальдегида аммиака и цианистого калия (W. Heintz); при взаимодействии α-хлорпропионовой кислоты и аммиака (Kolbe); при редукции α-нитропропионовой кислоты:

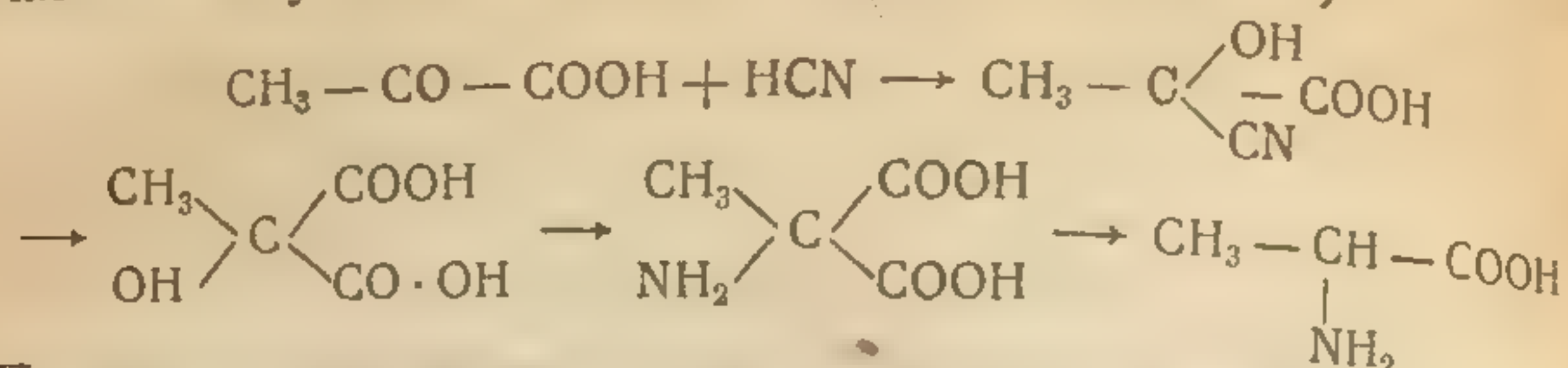


с оловом и HCl (H. Gutknecht).

При нагревании аминотетрамалоновая кислота распадается на аланин и CO₂



Рацемат аланина разлагается на оптические антиподы посредством фракционирования бруциновых солей *dl*-бензоилаланина. Аланин получается из пирувиновой кислоты через аминокислоту метилмалоновую кислоту по Körner'у и Menozzi¹⁾



При синтезе оксинитрилов или аминокислот получают рацемические продукты, которые могут быть разложены на антиподы при посредстве оптически деятельных алкалоидов.

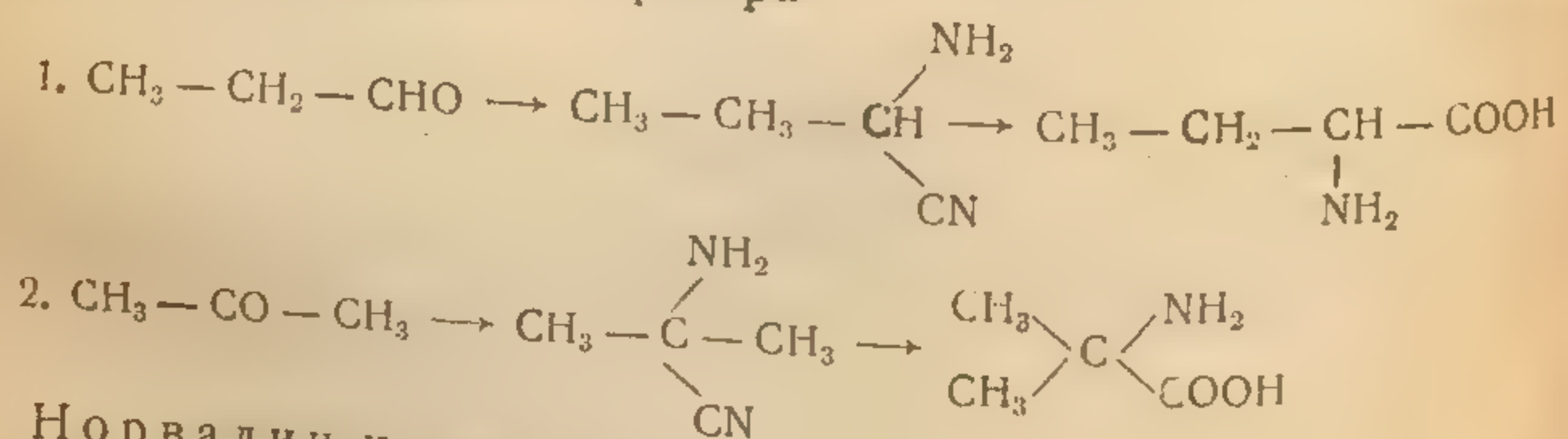
G. Bredig²⁾ осуществил асимметрический синтез оксинитрилов коричневого, анисового альдегидов, а также цитраля и пипероналя при действии хинина и хинидина как катализаторов или заместителей энзимов, при чем образуются либо вправо, либо влево вращающие оксинитрилы.

При облучении асимметрических триарилметил-радикалов циркулярно поляризованным светом удается вызвать преимущественное активирование одной формы; присоединение хлора идет преимущественно у одного из антиподов и возникает оптическая активность, т. е. может быть полностью осуществлен асимметрический синтез без участия другого асимметрического соединения.

Облученные циркулярным светом с длиной волны λ 5890 Å триарилметилы, напр., фенилбифенил- α -нафтилметил, представляют собою смеси двух антиподов; три валентности углерода свободного радикала находятся не в плоскостном, а в пространственном расположении. (G. Karagunis и G. Drikos)³⁾

Норбуталанин и изобуталанин.

Норбуталанин получается, при действии NH_3 , на α -хлормасляную кислоту или из пропионового альдегида, а изобуталанин — из ацетона по методу Штрекера



Норвалин и изовалин.

Норвалин получается из α -хлорвалериановой кислоты или циангидридным синтезом из масляного альдегида, а изовалин — из изомасляного альдегида или из α -бромизовалериановой кислоты при действии аммиака; *dl*-изовалин разделяется на *d* и *l*-изовалин через посредство бруциновой соли *dl*-формилизовалина.

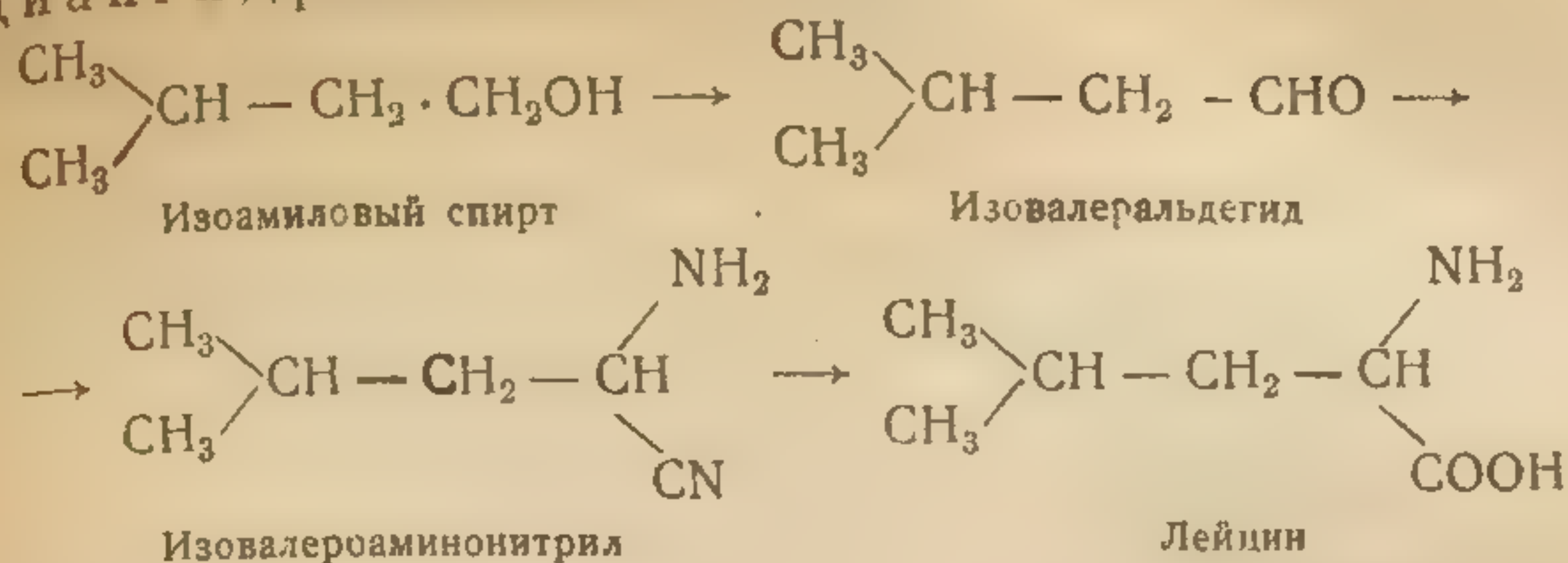
¹⁾ Gaz. chim. ital., 17, 426.

²⁾ Biochem. Zeitschr. 249, 241 (1932)

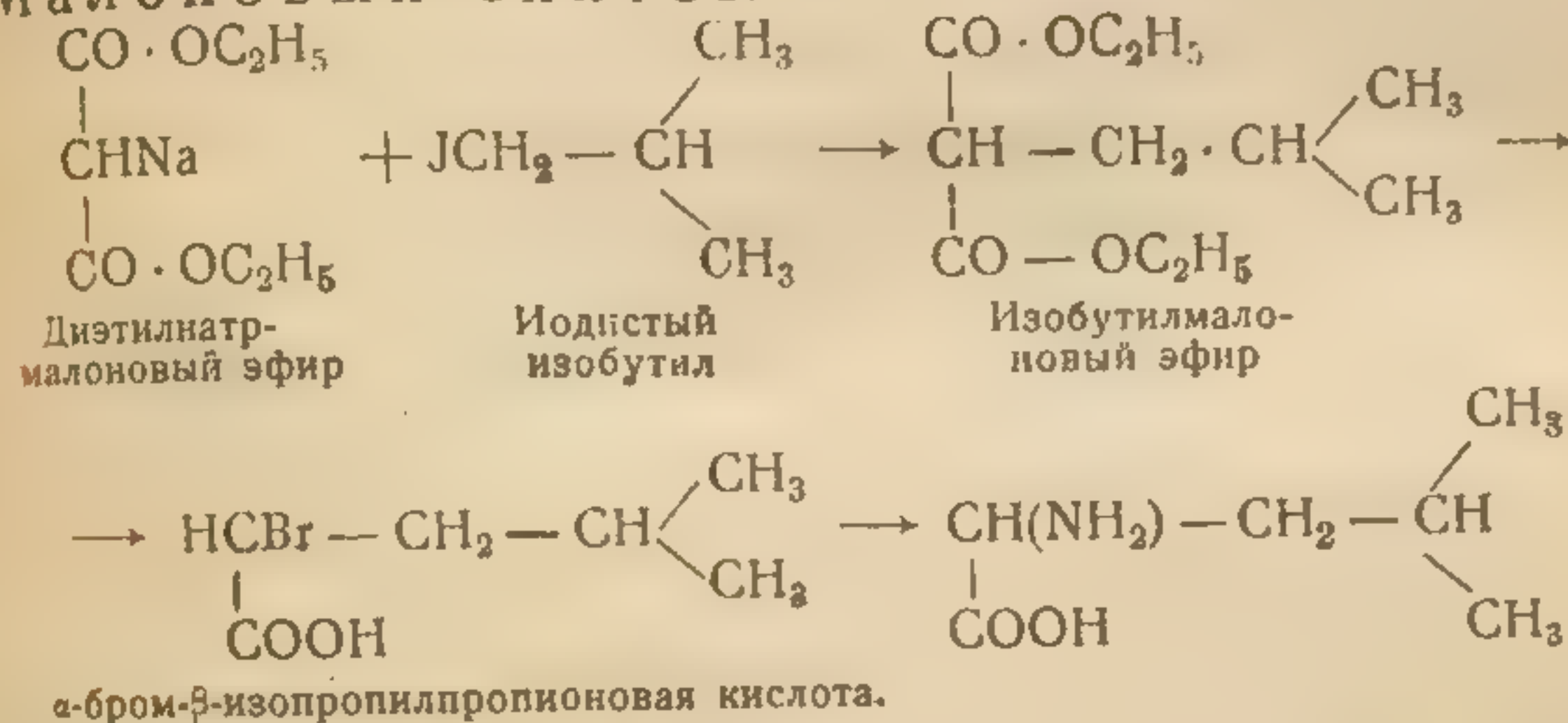
³⁾ Naturwissenschaften, 21, 607 (1933); W. Kühn и K. Freudenberg Drehung der Polarisationssebene des Lichtes, 1932.

Лейцин.

1. Циангидриновый синтез.

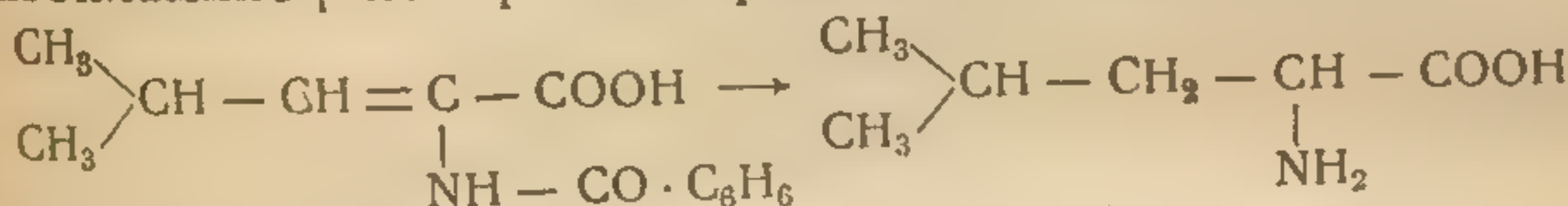


2. Малоновый синтез.



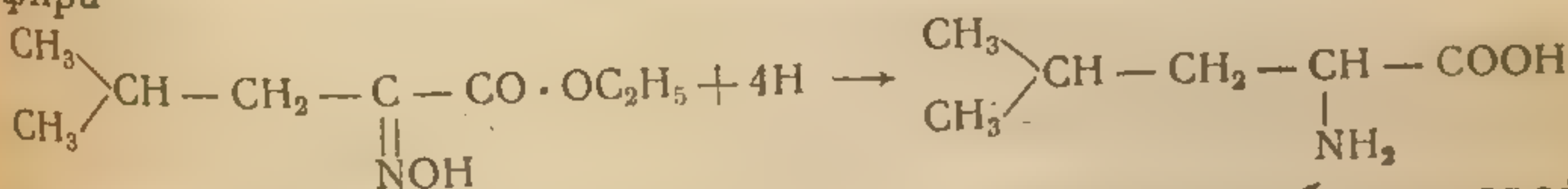
3. Гиппуровый синтез.

При расщеплении посредством NaHO продукта конденсации между гиппуровой кислотой и изобутиральдегидом, получается α-бензоиламино-β-изопропилакриловая кислота



4. Оксиминовый синтез.

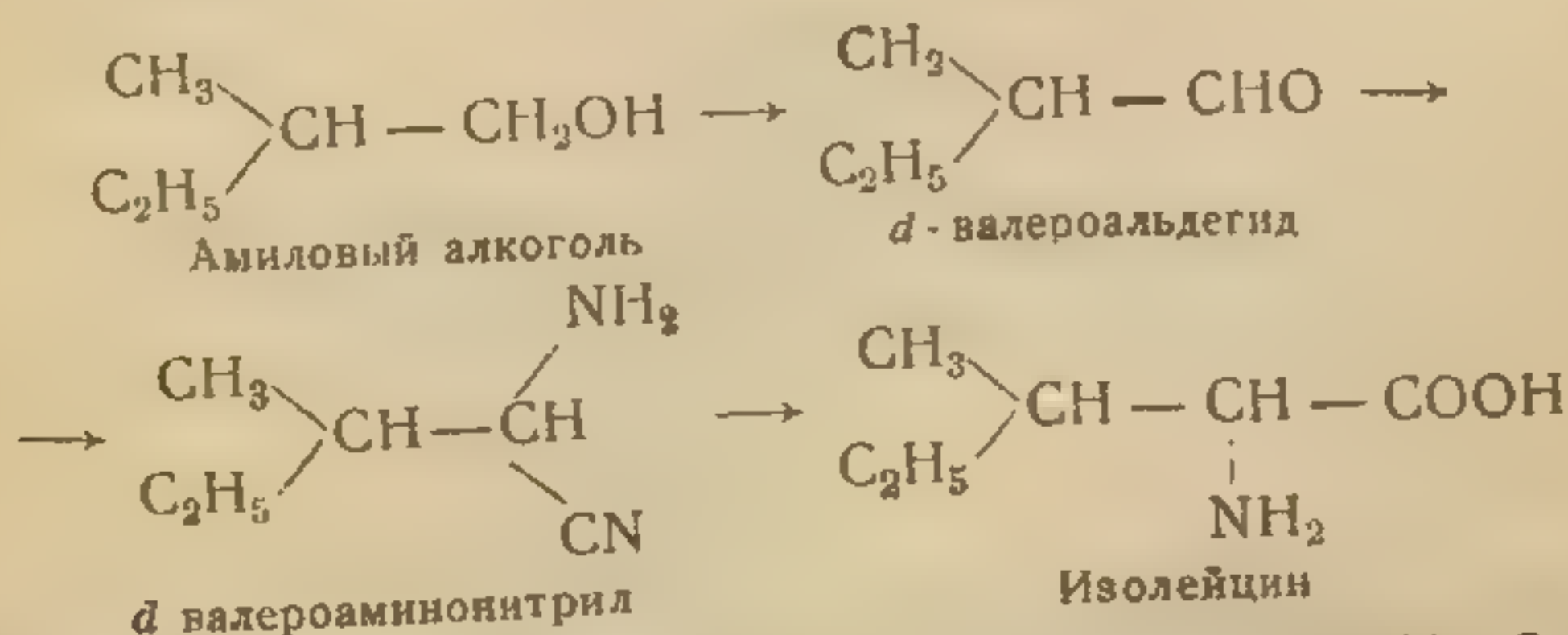
Редукция амальгамой алюминия α-оксиминоизобутилуксусного эфира



Разложение рацемата достигается через посредство бруциновой соли dl-формиллейцина.

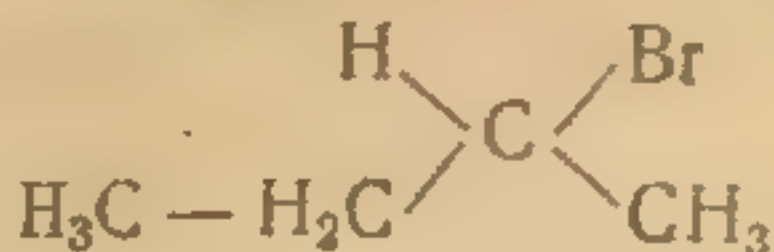
Изолейцин.

1.



2. l. α-бром-β-метил-β-этилпропионовая кислота с аммиаком дает изолейцин.

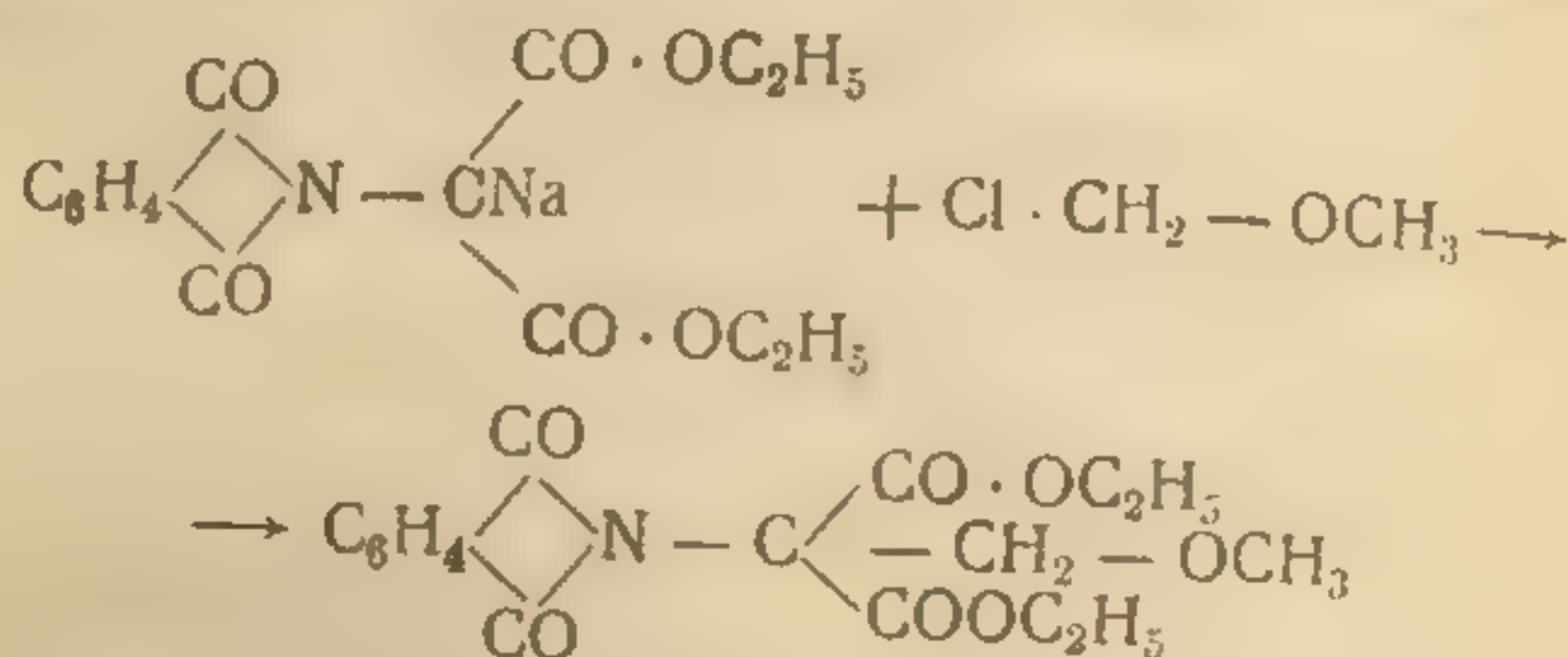
3. Натрдиэтилмалоновый эфир с вторичным бромидом бутила



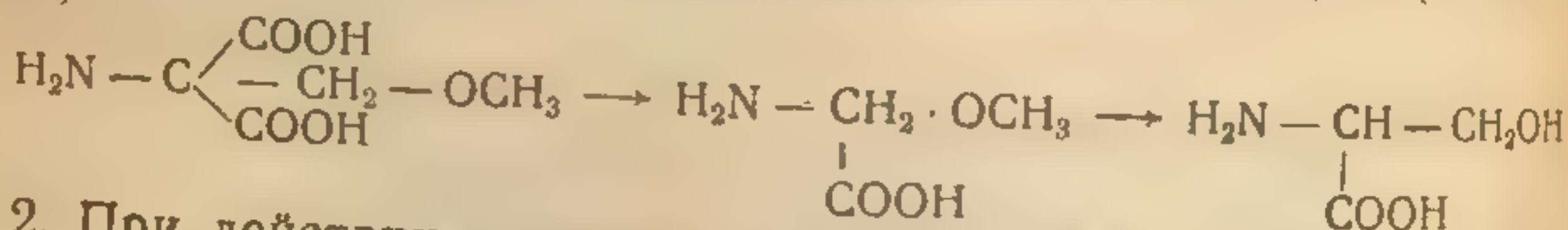
дает изолейцин.

Серин.

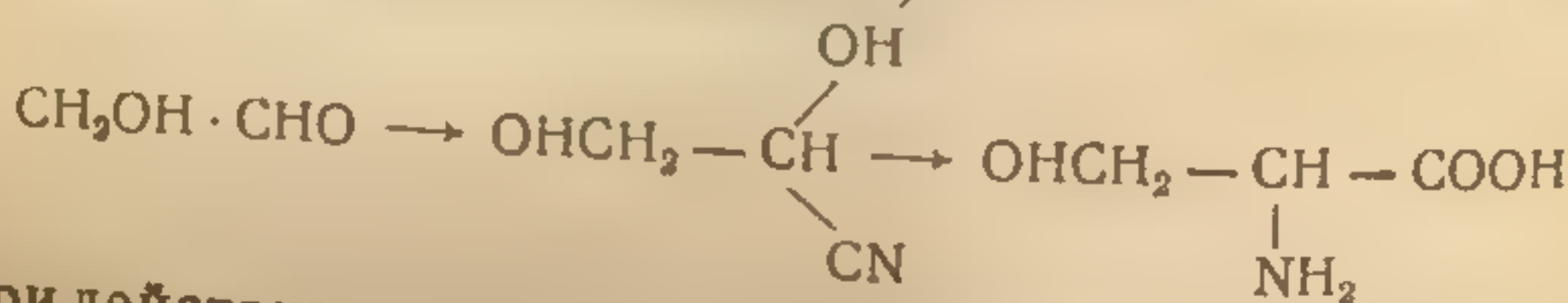
1. Натрфталъимидмалоновый эфир конденсируют с хлорметиловым эфиром, и затем продукт конденсации подвергают гидролизу.



Полученный метоксиметилфталъимидомалоновый эфир при нагревании с HBr в запаянной трубке, по удалении C₂H₅Br, HBr и фталевой кислоты ■ декарбоксилировании дает серин (S. Kumar Mitra):

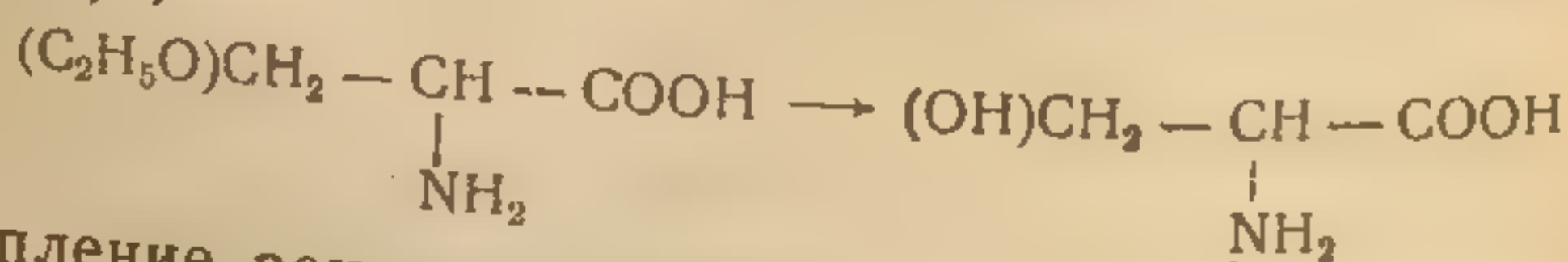


2. При действии аммиака ■ синильной кислоты на гликолевый альдегид (E. Fischer и Leuchs)



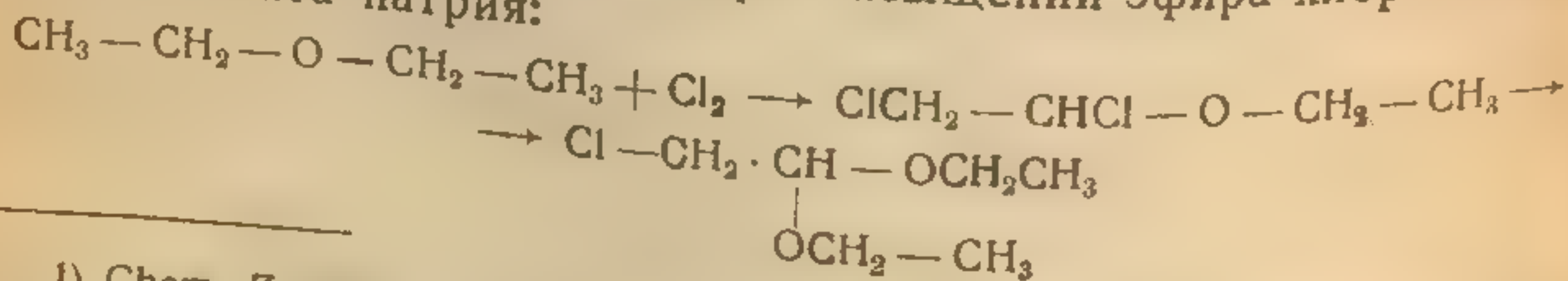
3. При действии этилата натрия на хлорацеталь ClCH₂CH(OC₂H₅)₂ образуется этоксиацеталь (C₂H₅O) · CH₂ — CH(OC₂H₅)₂, который при нагревании с серной кислотой обмыливается до этоксиацетальдегида (C₂H₅O) · CH₂ — CHO.

Последний с аммиаком ■ синильной кислотой дает β-этокси-α-аминопропионовую кислоту а затем с HBr — dl-серин (H. Leuchs и W. Geiger)¹⁾



Расщепление рецемата серина происходит посредством действия хинина на dl-p-нитробензоилсерин.

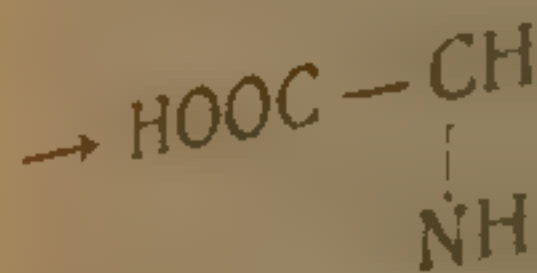
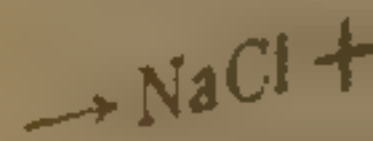
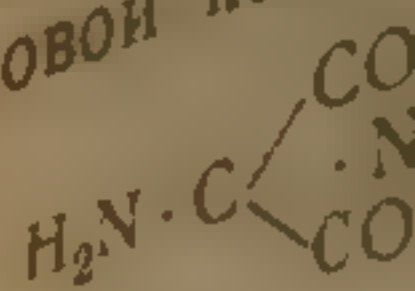
Хлорацеталь образуется при насыщении эфира хлором и действии этилата натрия:



¹⁾ Chem. Zentrbl., I, 1433 (1931) Journ. biol. Chem., 104, 511 (1934) Dunn, Redemann и Smith).

Синтезы дн

Аспарагиновая
1. Амино-натрмалон
этом натрия дает сме
диметиламин aa'-тр
KHO и выпарива
dl-аспарагиновой кисл



Синтетически аспа
следующими способам

2. Разложением кисл
HOOC

3. Из малеиновой
(Engel).

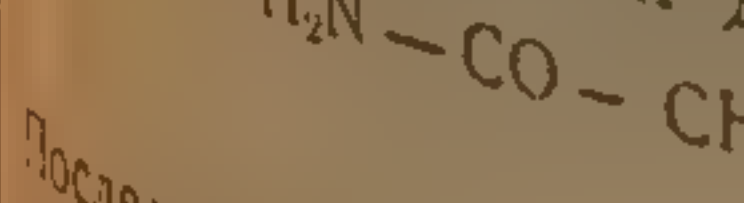
4. Редукцией оксим
C₂H₅O

5. Редукцией фума
родного гидроксилами

6. Каталитической
кислоты (Кп

7. Синтез M. Dunn
Аспарагиновая кисл

ic Syntheses) при обр
при этом образуется



Последний при нагрев
ванием аспарагинон

аспарагинат меди²⁾.

Глутаминовая
1. Синтез Sugawara

той образует формил-
до 130° дает эфир су

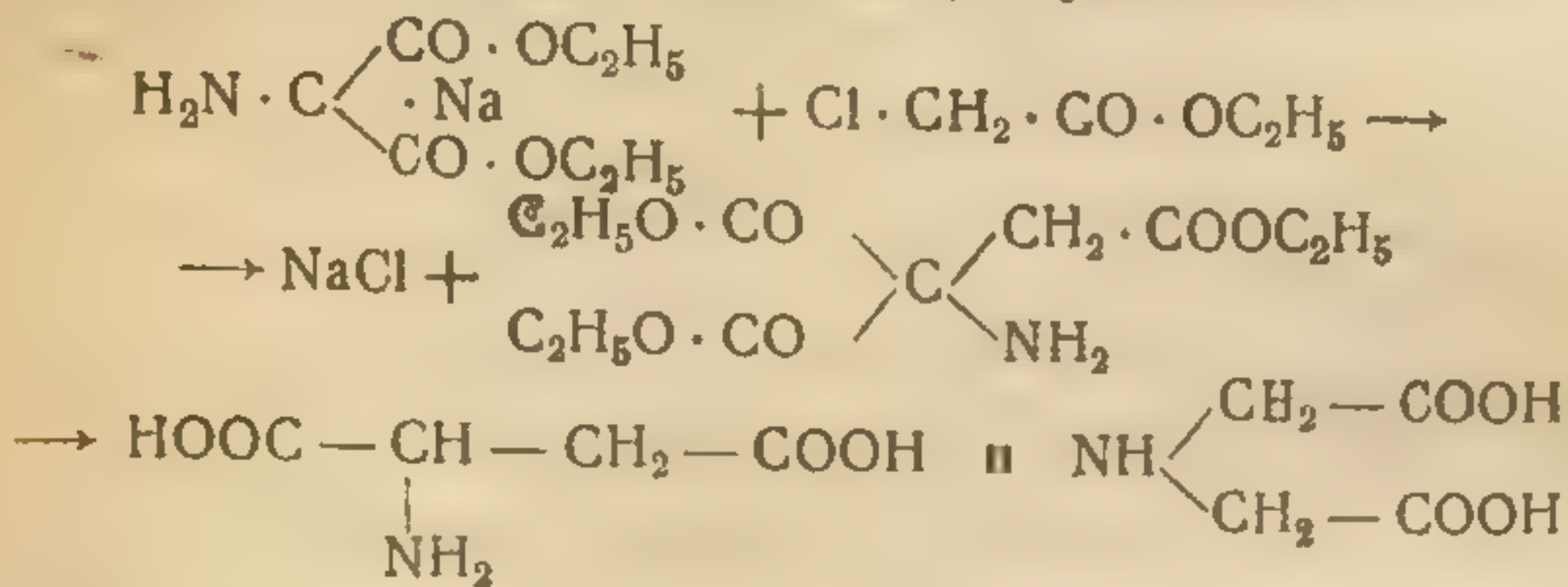
¹⁾ Chem. Zentrbl., III, 3
²⁾ Journ. Biol. Chem., 1

³⁾ Глутаминовая кисл
способу Anslow и King
⁴⁾ Chem. Zentrbl.

Синтезы дикарбоновых моноаминокислот.

Аспарагиновая кислота (Keimatzu и Kato)¹).

1. Амино-натрмалоновый эфир с хлороуксусным эфиром и этилатом натрия дает смесь α -аминоэтан- α - α - β -трикарбонового эфира и диметиламин $\alpha\alpha'\alpha'$ -трикарбонового эфира. После обмыливания с КНО и выпаривания в вакууме кристаллизуется смесь из *dl*-аспарагиновой кислоты и иминодиуксусной кислоты:



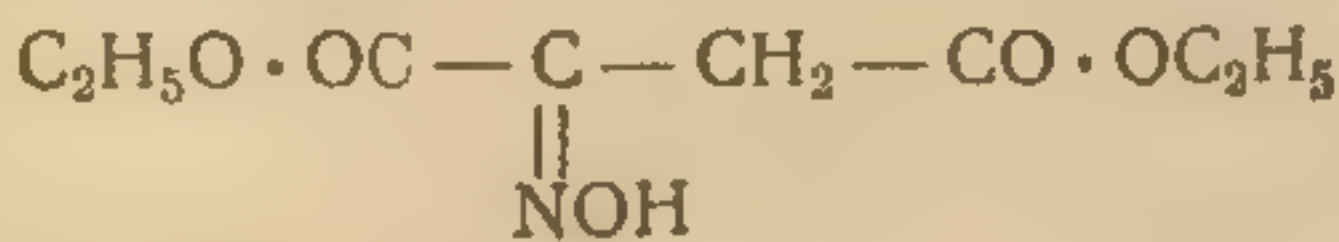
Синтетически аспарагиновая кислота была получена еще следующими способами:

2. Разложением кислого яблочного-кислого аммония (Dessaigues);



3. Из малеиновой и фумаровой кислот при действии NH_3 (Engel).

4. Редукцией оксима щавелевоуксусного эфира (Piutti):

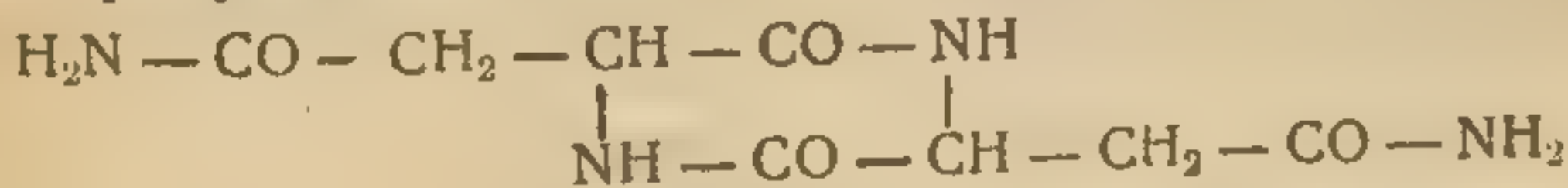


5. Редукцией фумарата серебра посредством хлористоводородного гидроксиламина (Танатар).

6. Каталитической редукцией и аминированием щавелевоуксусной кислоты (Knoor и Oesterlin).

7. Синтез М. Dunn и S. Fox'a.

Аспарагиновая кислота получается из диэтилфумарата (Organic Syntheses) при обработке его NH_3 -газом и 99,85° спиртом; при этом образуется дикетопиперазин-диацетамид:



Последний при нагревании с 6-норм. NaHO распадается с образованием аспарагиновой кислоты, которую очищают через аспарагинат меди²⁾.

Глутаминовая кислота ³⁾).

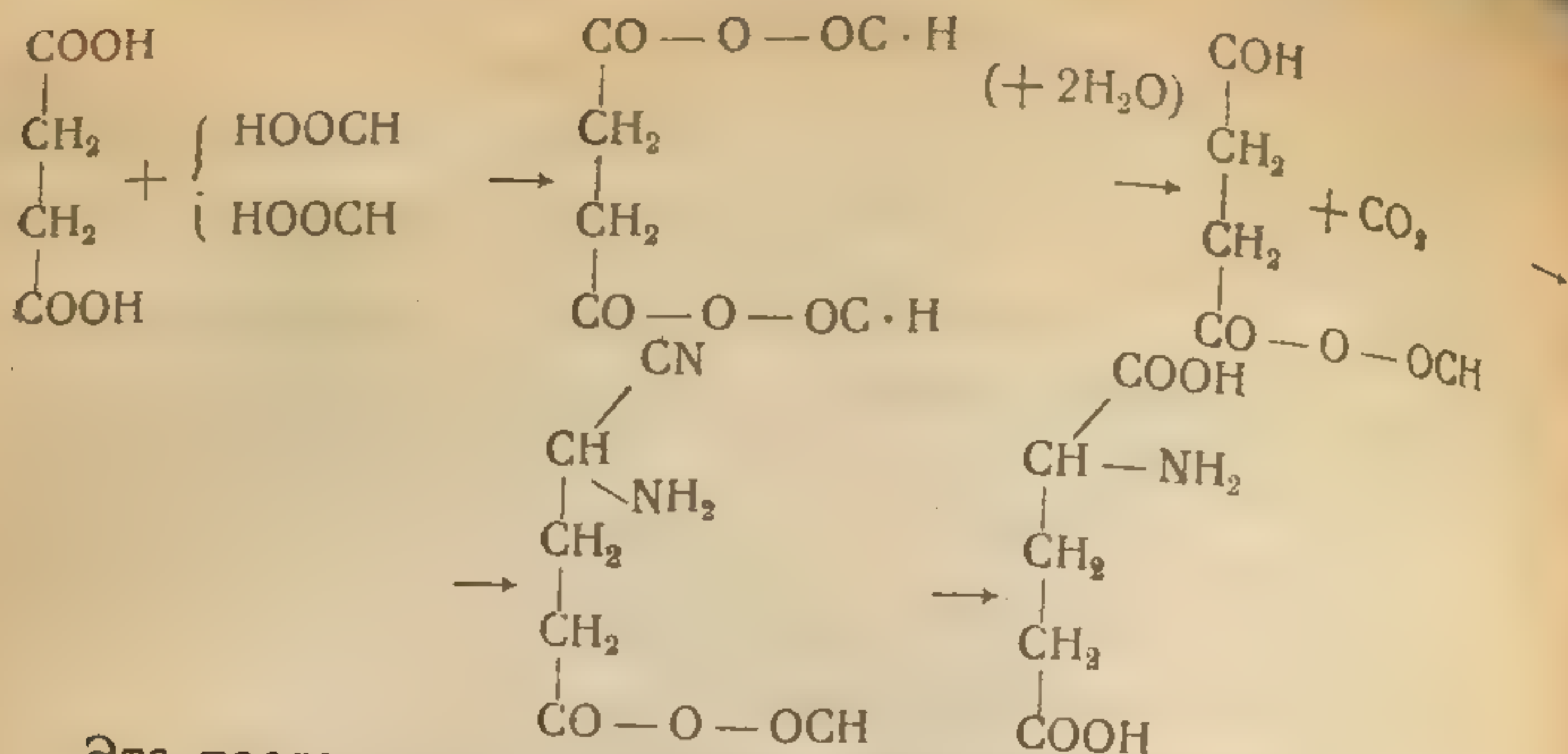
1. Синтез Sugasawa ⁴⁾ Янтарная кислота с муравьиной кислотой образует формил-янтарный эфир, который при нагревании до 130° дает эфир сукциналъдегидокислоты;

¹⁾ Chem. Zentralb., III, 33, (1928).

²) Journ. Biol. Chem., **101**, 493 (1933).

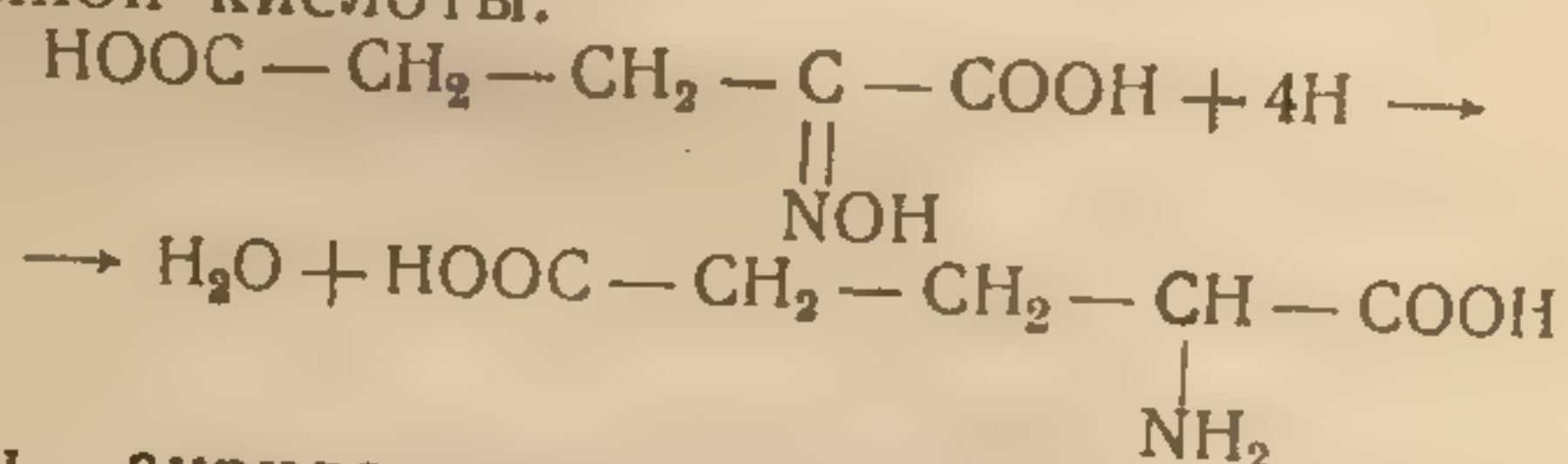
³⁾ Глутаминовая кислота лучше всего получается из пшеничного глютена по способу Anslow и King (Chem. Zentralbl. 1928, I, 2077) Organic Syntheses, I, 1932.

⁴) Chem. Zentralbl., II, 1129, 1926; I, 1461, 1927.

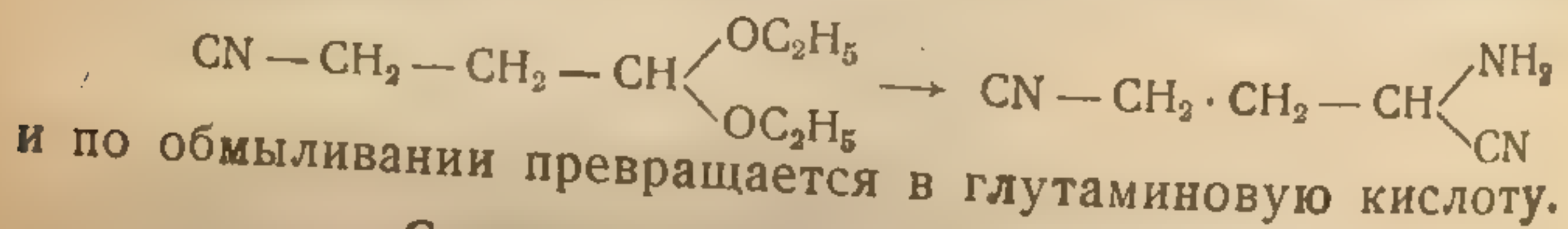


Эта последняя затем через аминонитрил дает глутаминовую кислоту.

2. Редукция изонитрозоглутаровой кислоты ¹⁾ при помощи олова и соляной кислоты:



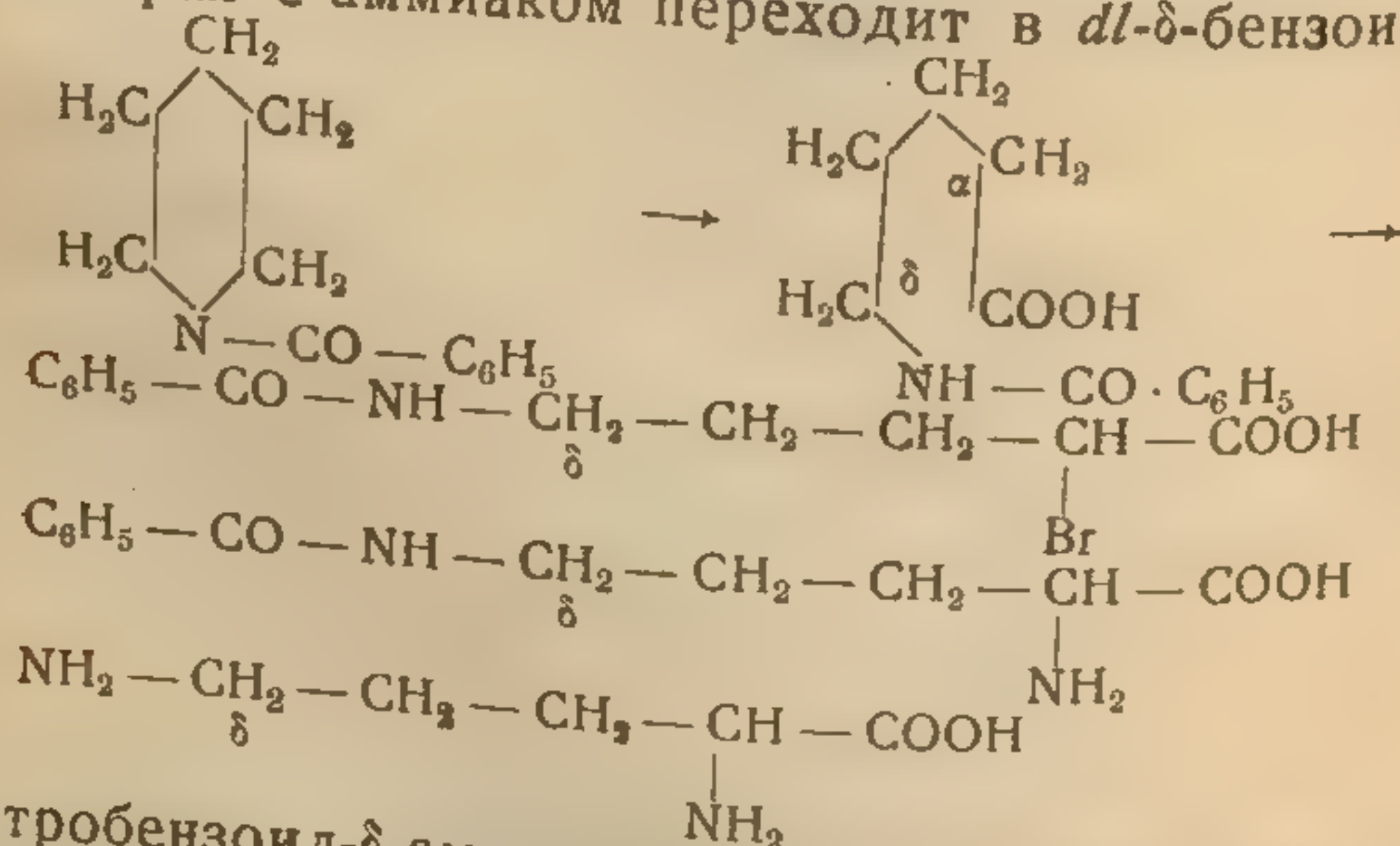
3. Ацеталь акрилового альдегида $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ присоединяя HCl , дает $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (ацеталь β -хлорпропионового альдегида). Последний при взаимодействии с KCN образует нитрил, который с аммиаком и HCN переходит в аминодинитрил



Синтезы базических аминокислот.

Орнитин и аргинин.

1. При окислении бензоилпиперидина перманганатом калия образуется бензоил- δ -аминовалериановая кислота, последняя с бромом и фосфором дает бензоил- δ -амино- α -бромвалериановую кислоту, которая с аммиаком переходит в *dl*- δ -бензоил-орнитин:

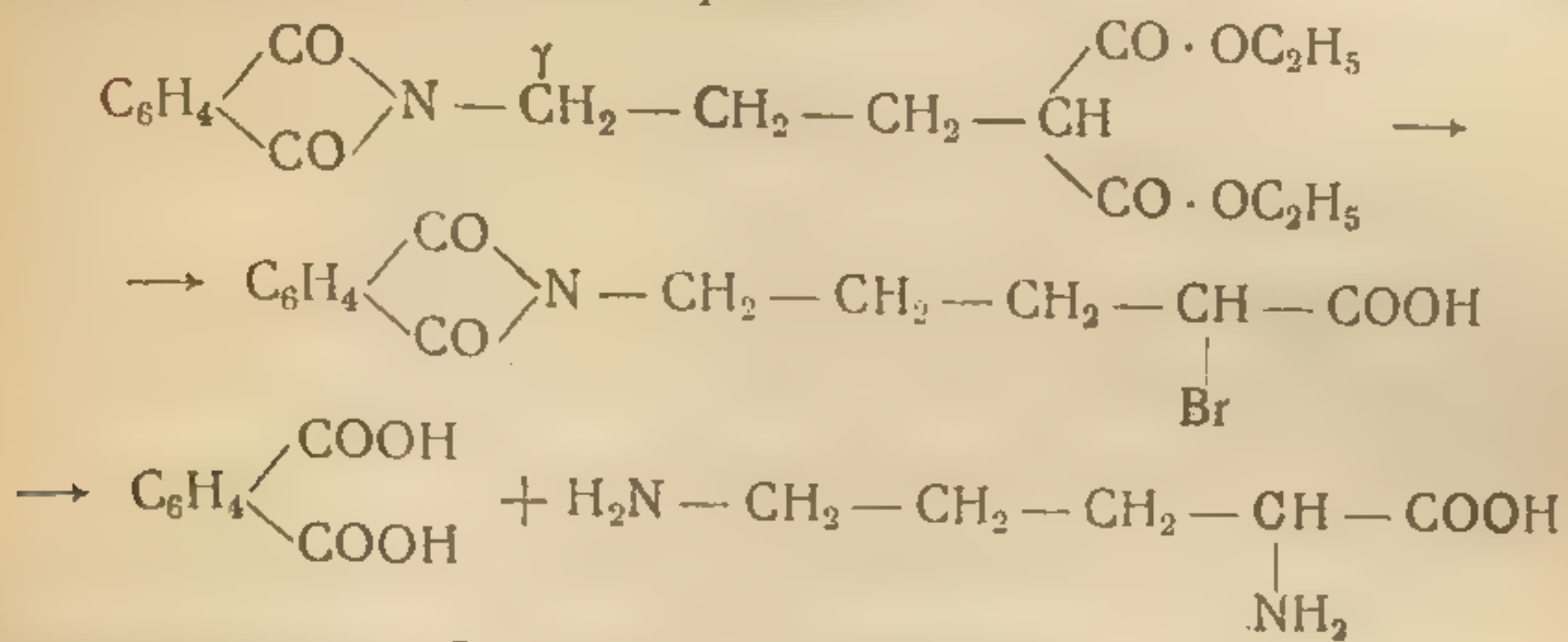


2. *m*-нитробензоил- δ -аминовалериановая кислота при действии

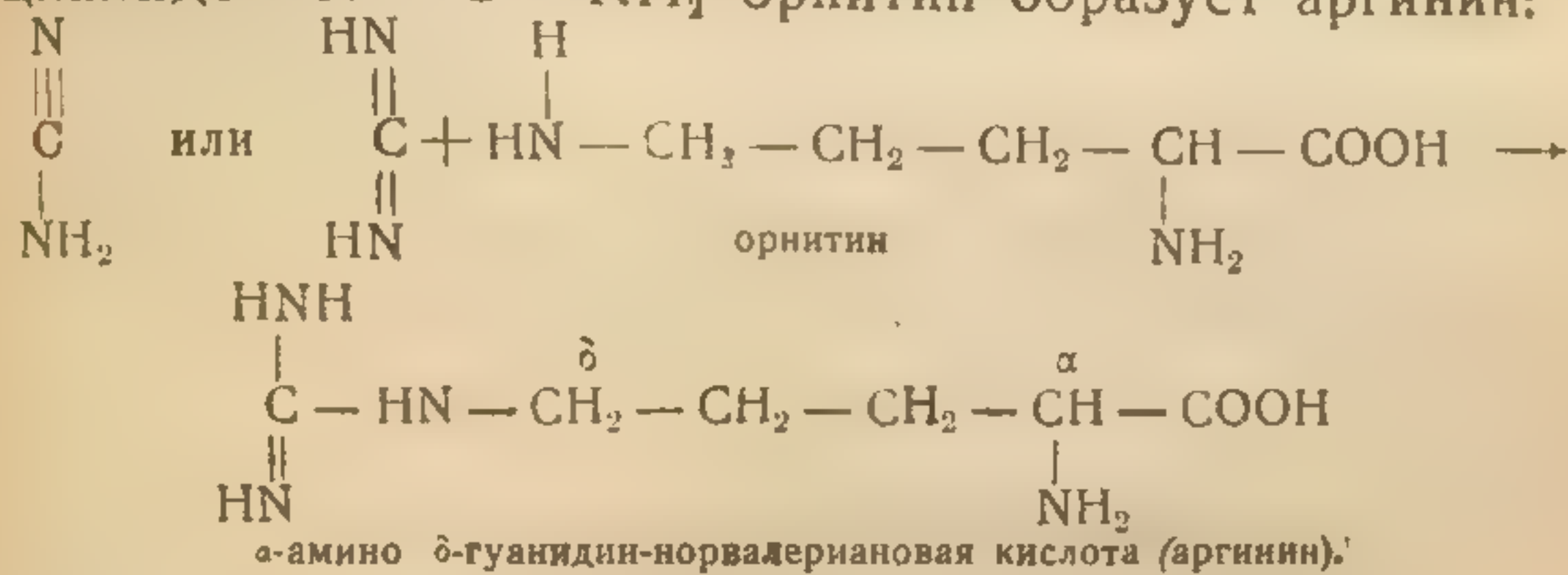
¹⁾ Wolff. Ann. Ch. Pharm., 260, 119, (1890)

брома дает α -бромозамещенную кислоту, а из нее с NH_3 получается по отщеплении *m*-нитробензоила—*dl*-орнитин.

3. γ -фталъимидопропилмалоновоэтиловый эфир после бромирования дает γ -фталъимидопропилброммалоновый эфир и по обмыливания переходит в γ -фталъимидо- α -бромвалериановую кислоту; по замещении брома аминогруппой и отщеплении фталевой кислоты образуется орнитин:

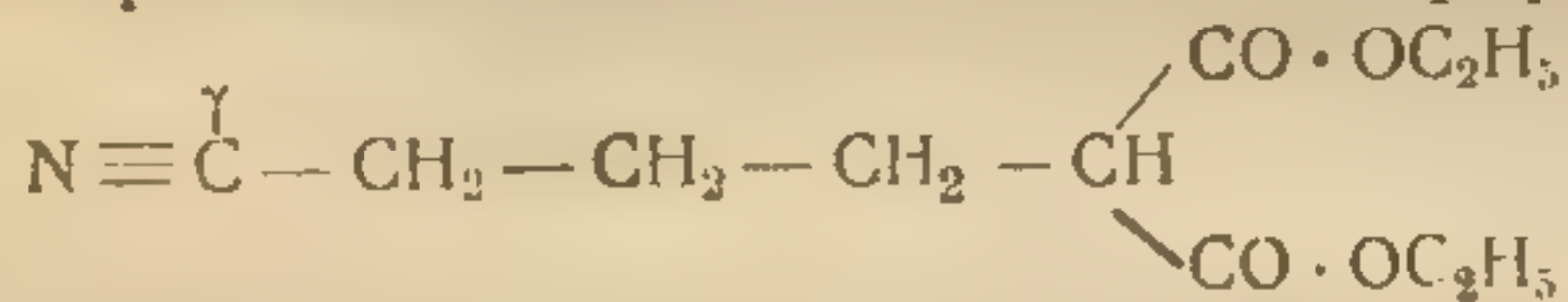


С циамидом $\text{N} \equiv \text{C} - \text{NH}_2$ орнитин образует аргинин:

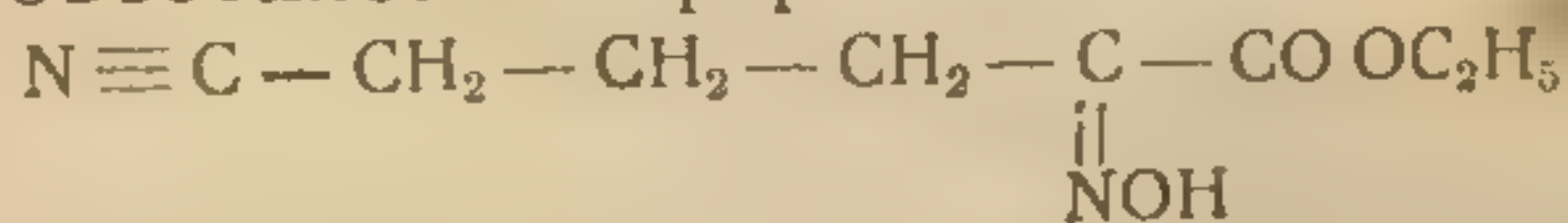


Лизин.

1. Из γ -цианпропилмалонового этилового эфира:

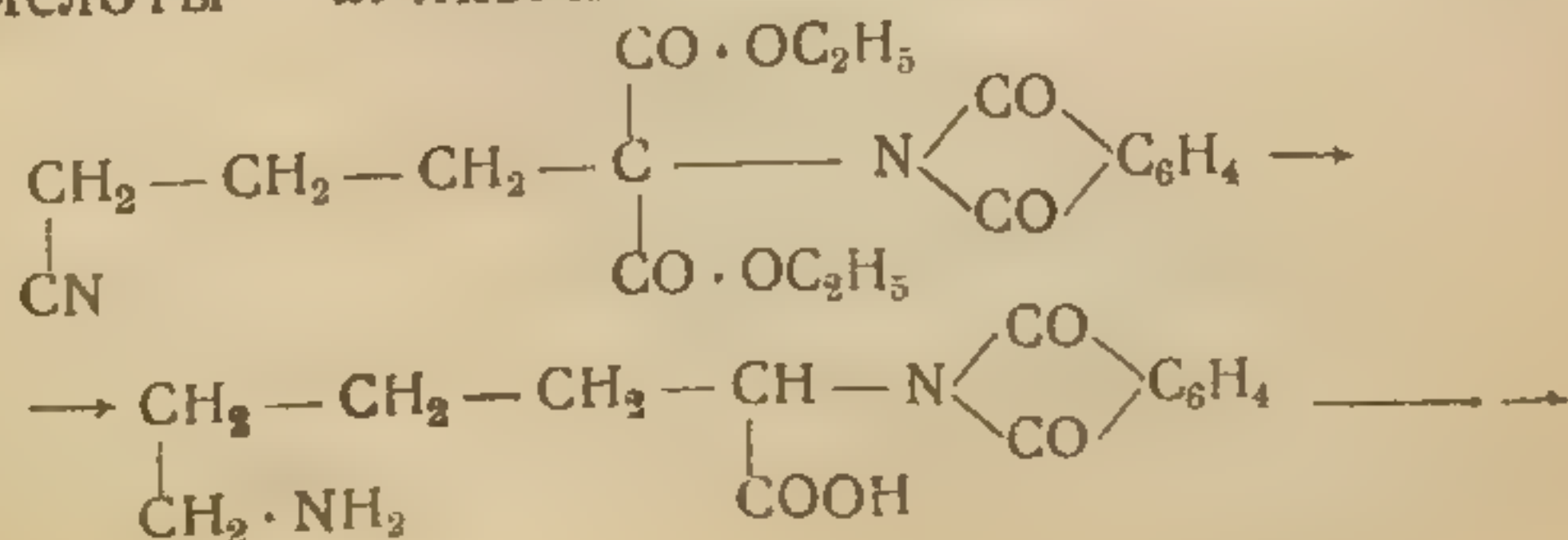


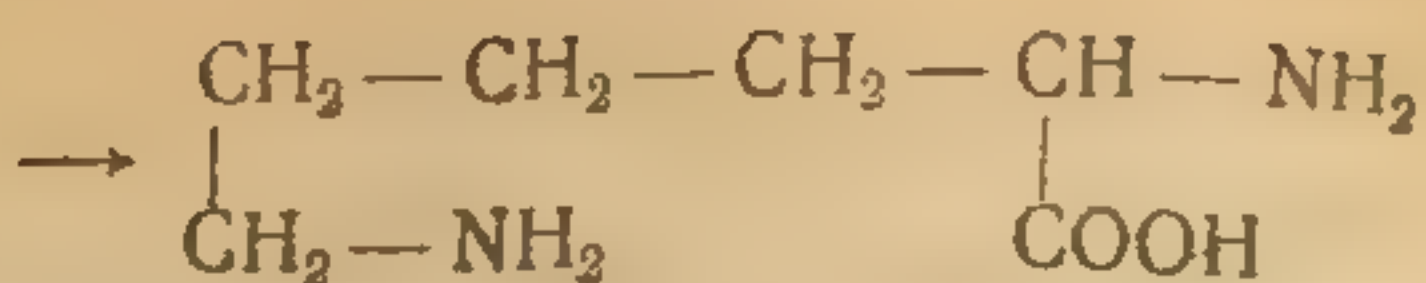
при действии азотистой кислоты дает получается α -оксимино- γ -цианвалериановоэтиловый эфир:



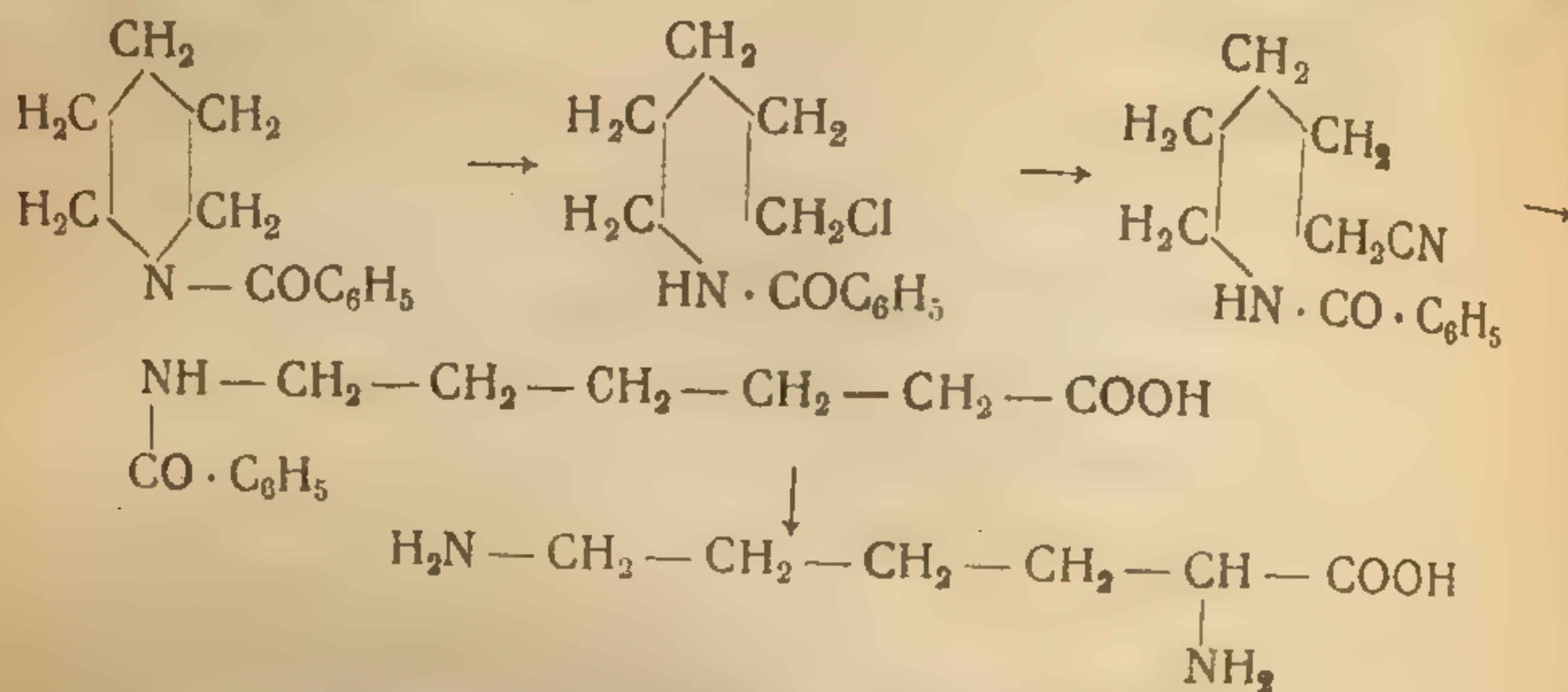
После восстановления натрием в алкогольном растворе получается лизин или α , ϵ -диаминоноркапроновая кислота (E. Fischer и Weigert).

2. γ -хлор-бутиронитрил и натрфталъимидомалоновый эфир дают бутиронитрил фталъимидомалоновоэтилового эфира, который после редукции циановой группы и обмыливания эфира дает ϵ -аминофталъимидо-капроновую кислоту, а по отщеплении фталевой кислоты — *dl*-лизин:





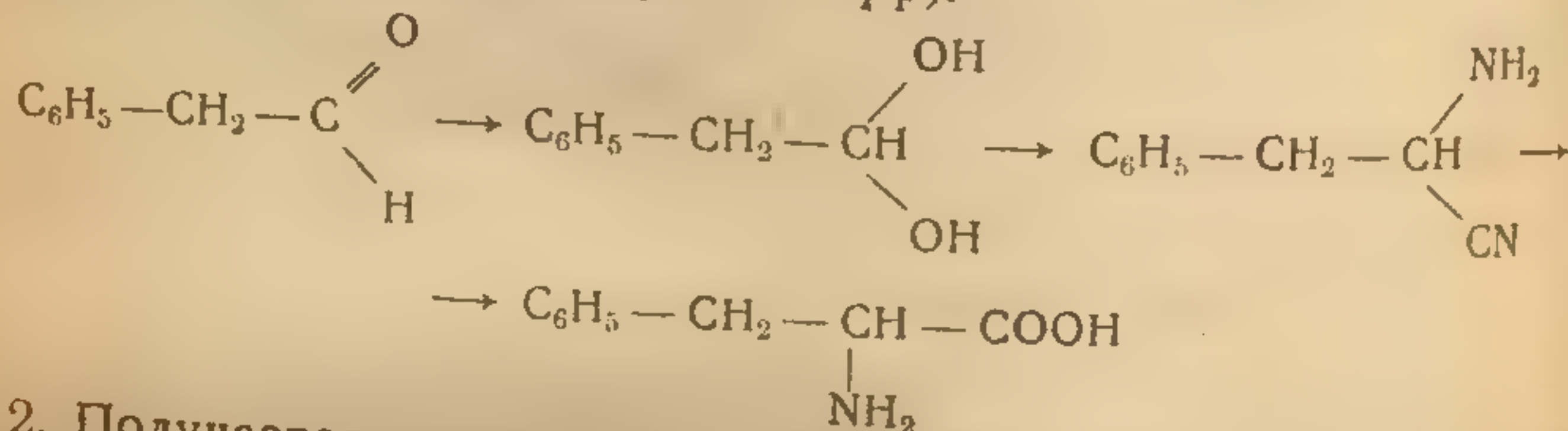
3. Из бензоилпиперидина через бензоил-ε-хлорамиламин и цианид можно перейти к ε-бензоиламинокапроновой кислоте, а затем к лизину (Braun):



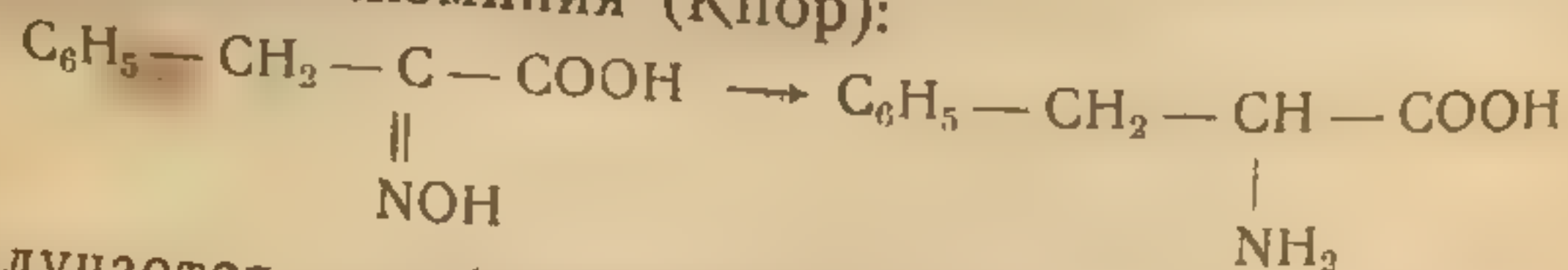
Синтезы ароматически замещенных аминокислот.

Фенилаланин.

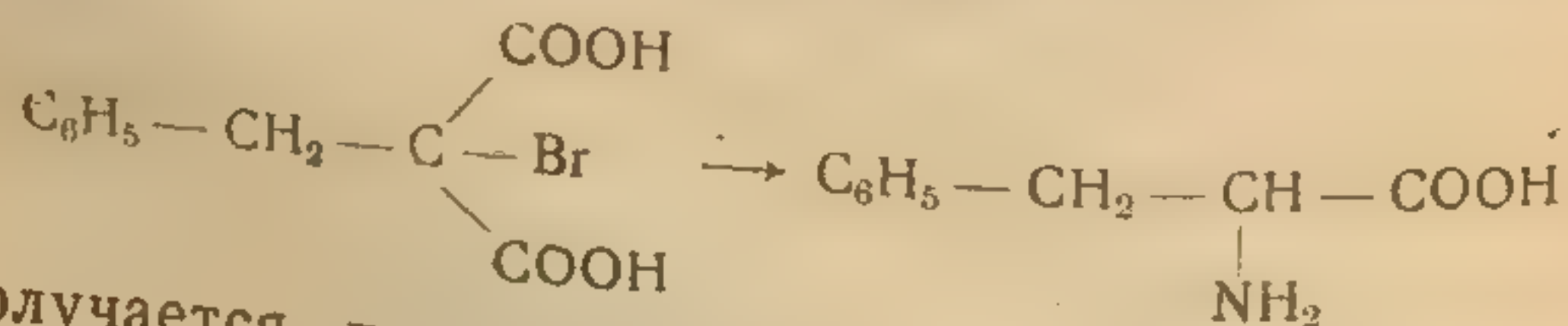
1. Получается из фенилацетальдегида посредством циангидринового синтеза (Erlenmeyer и Lipp):



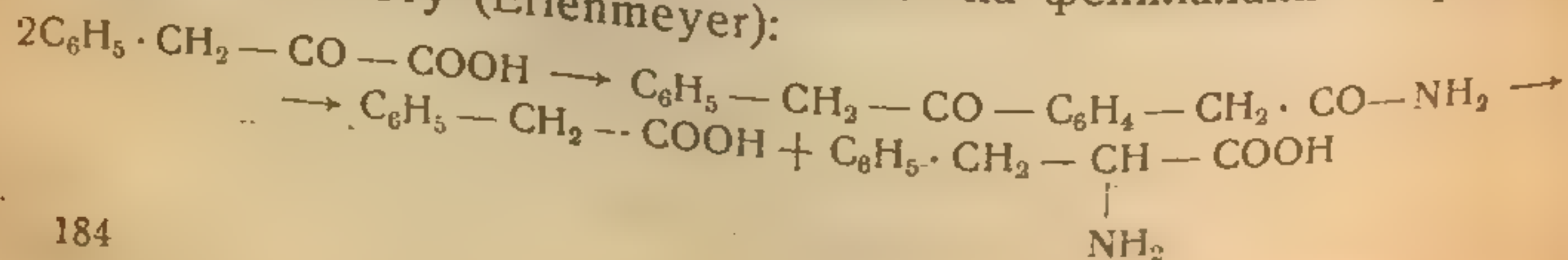
2. Получается при редукции оксима фенилпирувиновой кислоты амальгамой алюминия (Кпор):



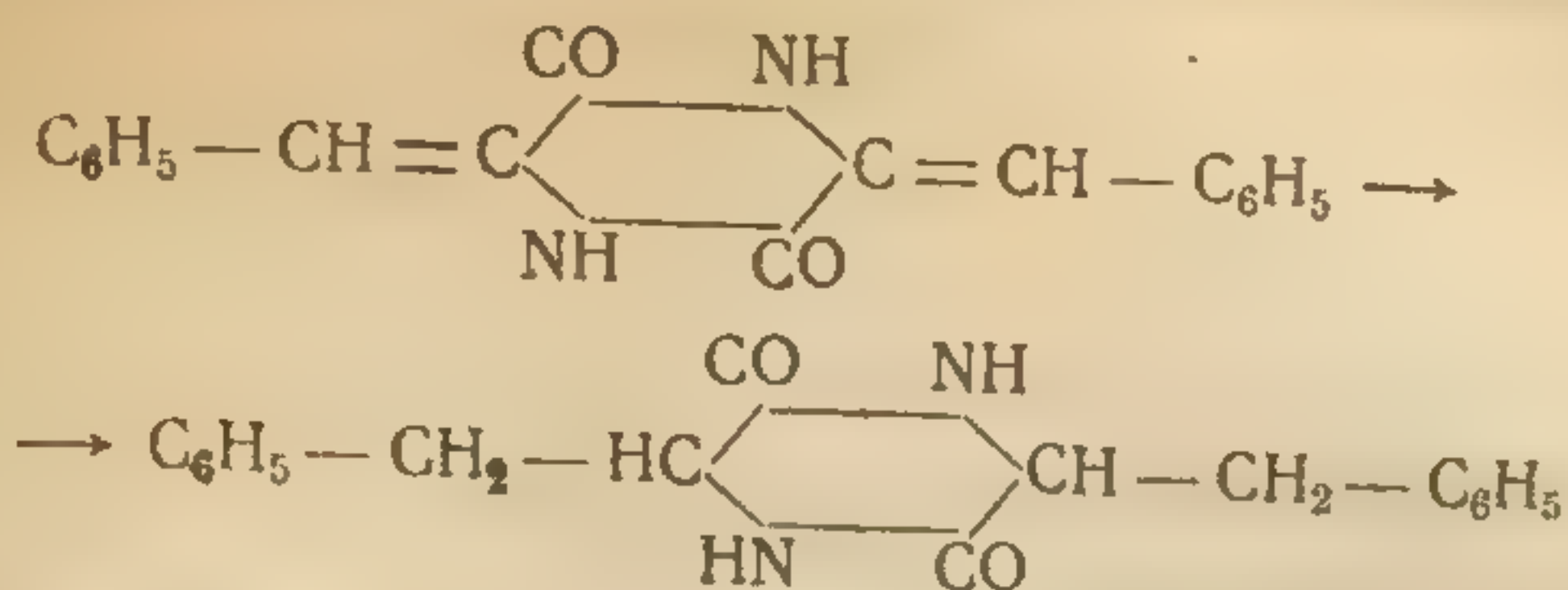
3. Получается из бензилмалоновой кислоты через бензилброммалоновую и аминирование фенилпропионовой кислоты (E. Fischer):



4. Получается при действии аммиака на фенилпирувиноградную кислоту, при чем образуется амид фенилацетилфенилуксусную кислоту (Erlenmeyer):



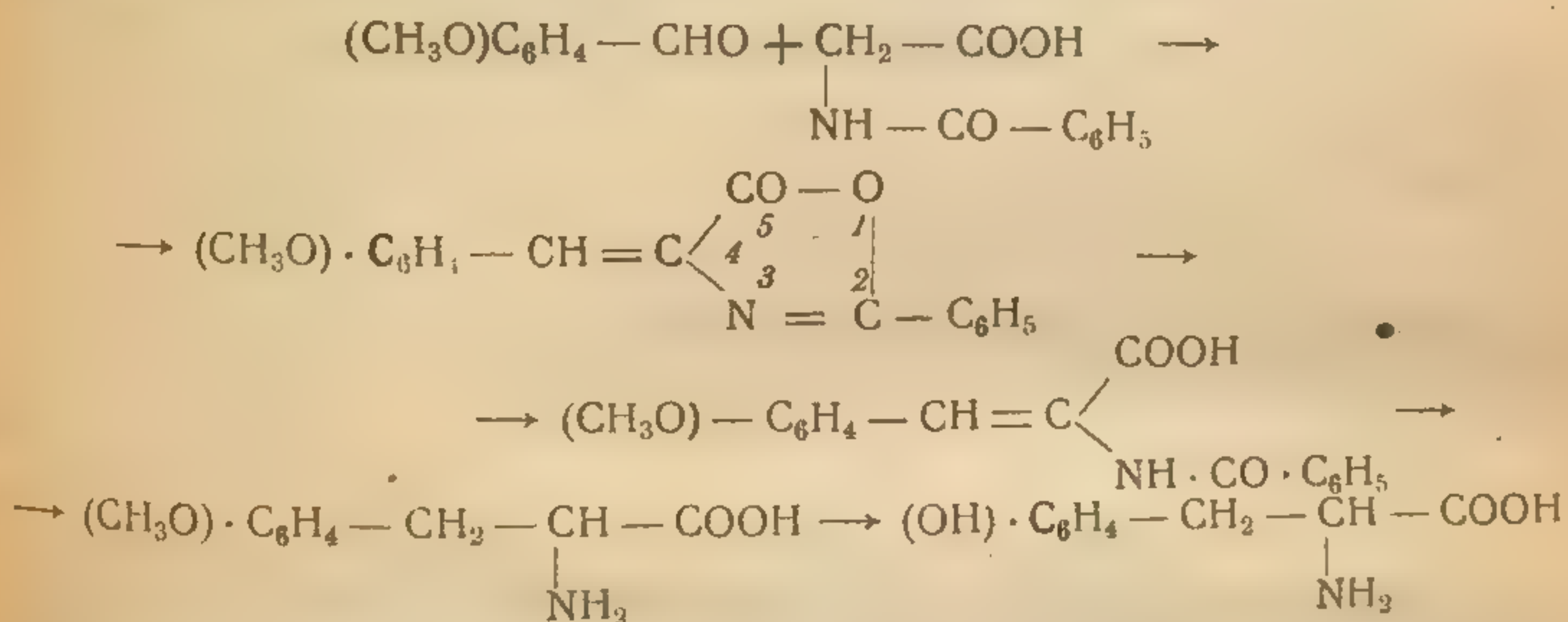
5. При конденсации 2,5-диоксопиперазина с бензальдегидом образуется 3-6-добензаль-2-5-диоксопиперазин, который после редукции расщепляется на две частицы фенилаланина (Sasaki):



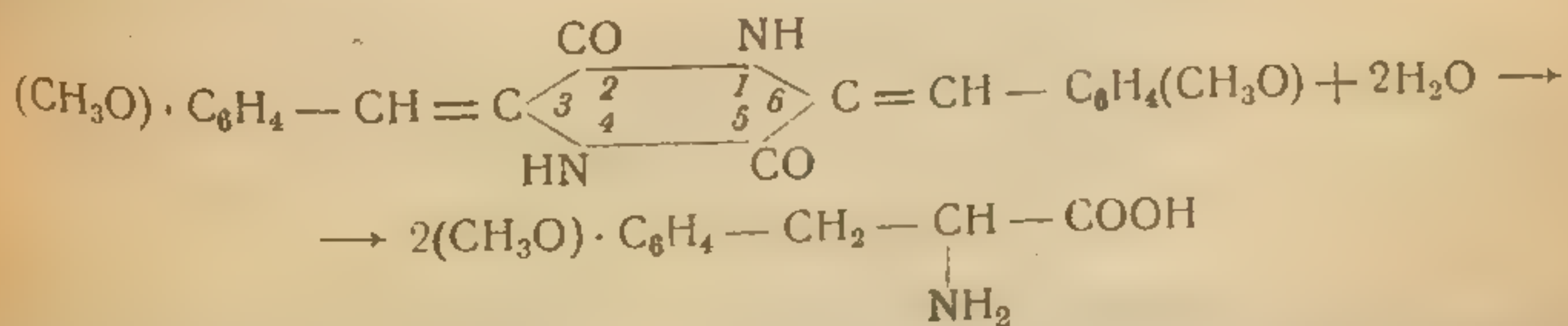
Расщепление рацемата достигается через цинхониновое соединение *dl*-бензоилфенилаланина.

Тирозин.

1. При конденсации гиппуровой кислоты с анисовым альдегидом в присутствии уксусного ангидрида и ацетата натрия образуется 4-(*p*-метоксибензилиден-)-2-фенил-5-оксазолон, который затем с NaHO превращается в α -бензоиламино-*p*-метоксикоричную кислоту, и наконец, с HJ и красным фосфором редуцируется в бензоилметоксифенилаланин (Erlenmeyer)¹):



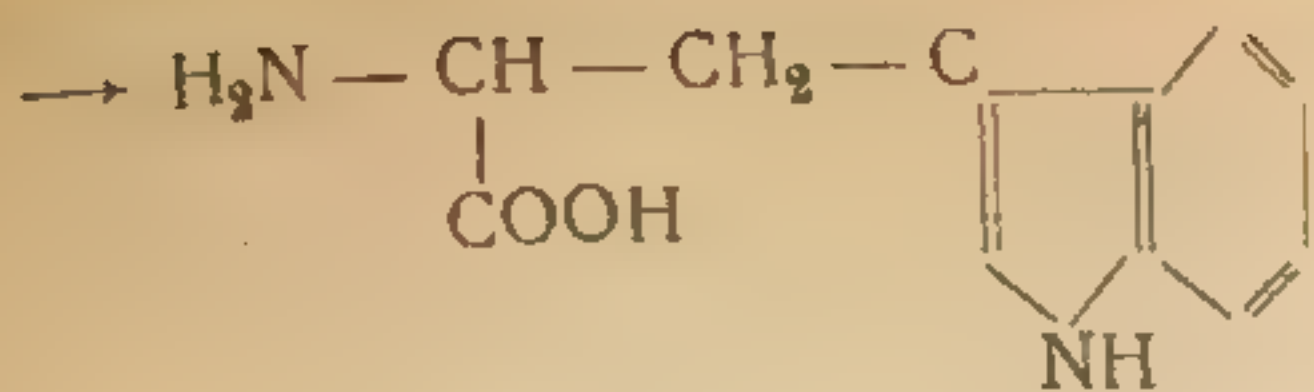
2. Конденсация глицинангидрида с анисовым альдегидом приводит к образованию 3-6-дианисаль-2-5-диоксопиперазина, который после редукации, расщепления и омыления дает тирозин (Hirai).



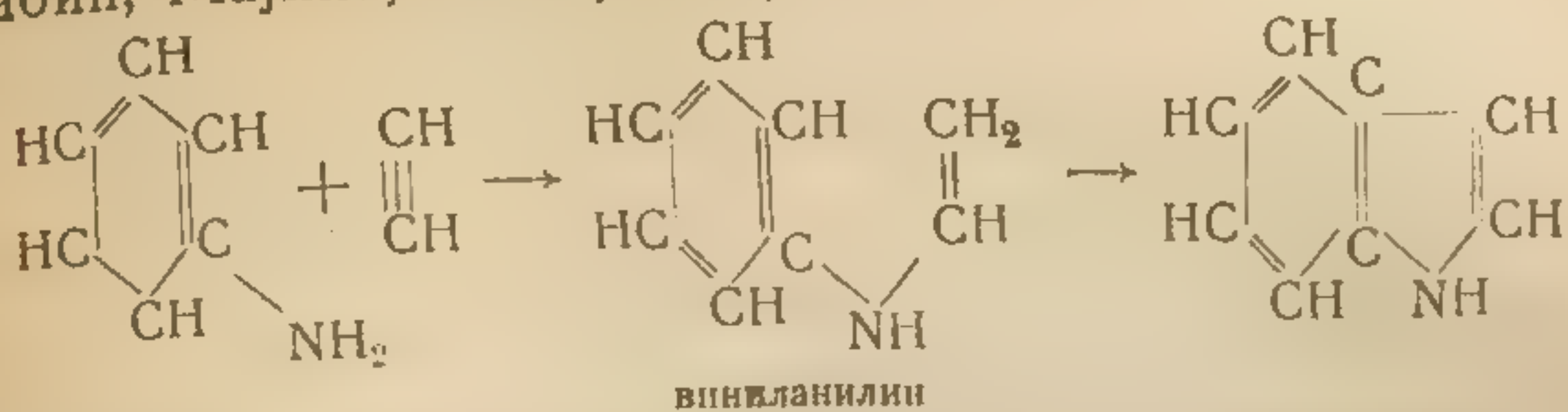
3,4-дигидрофенилаланин (Синтез Harington и Randall'я²⁾): Протокатеховый альдегид конденсируют с ацетилглицином в присутствии ацетата натрия и уксусного ангидрида; при нагревании получается β -3,4-диацетоксифенил- α -ацетамино-акриловая кислота.

¹⁾ J. Lamb, и W. Rolson, Biochem. Journ., **25**, 1231, 1931.

²) Biochem. Journ. **25**, 1028 (1931).

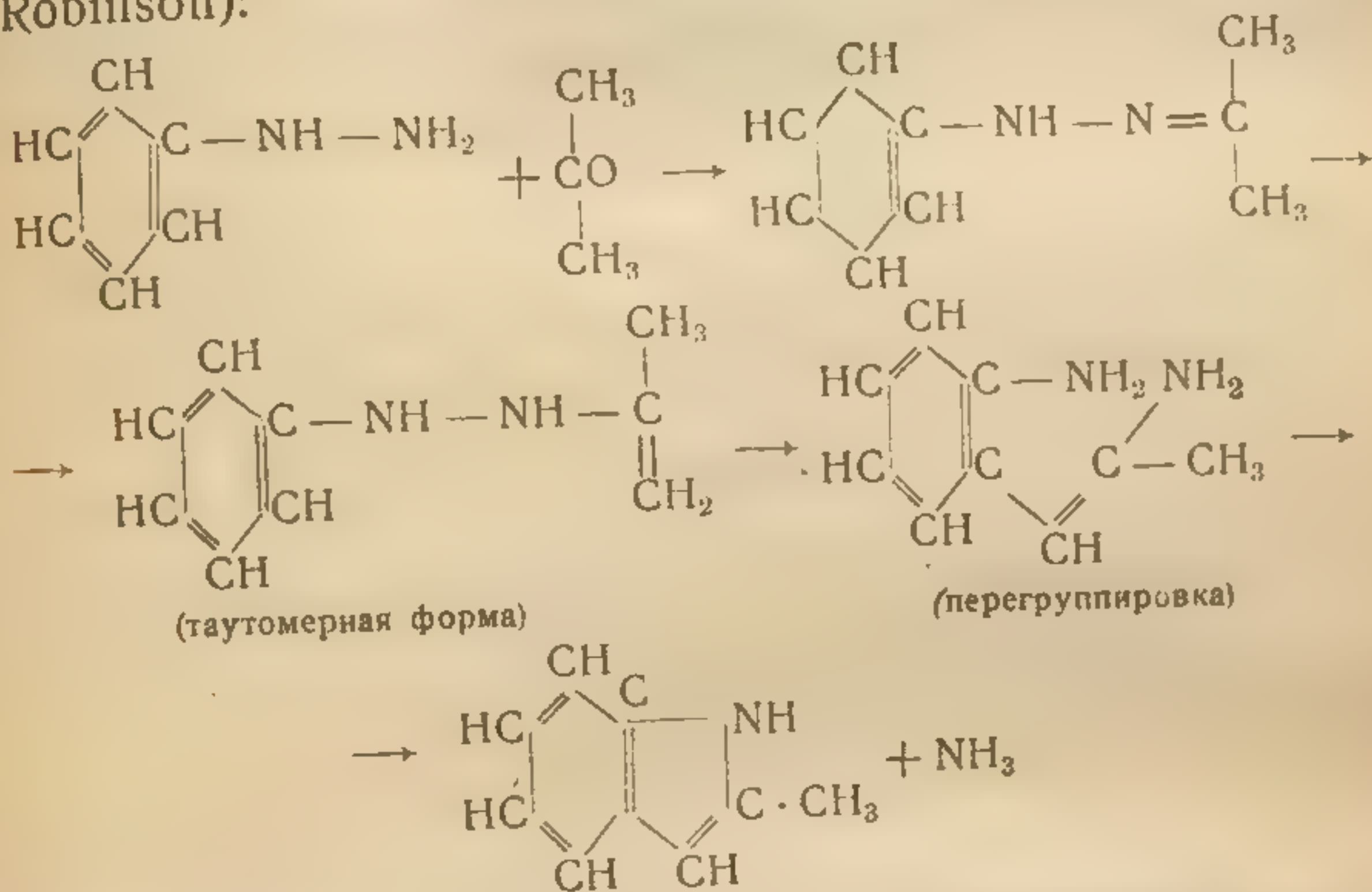


2. Индол получается при конденсации ацетилена с анилином (Чичибабин; Majima, Unno, Ono):

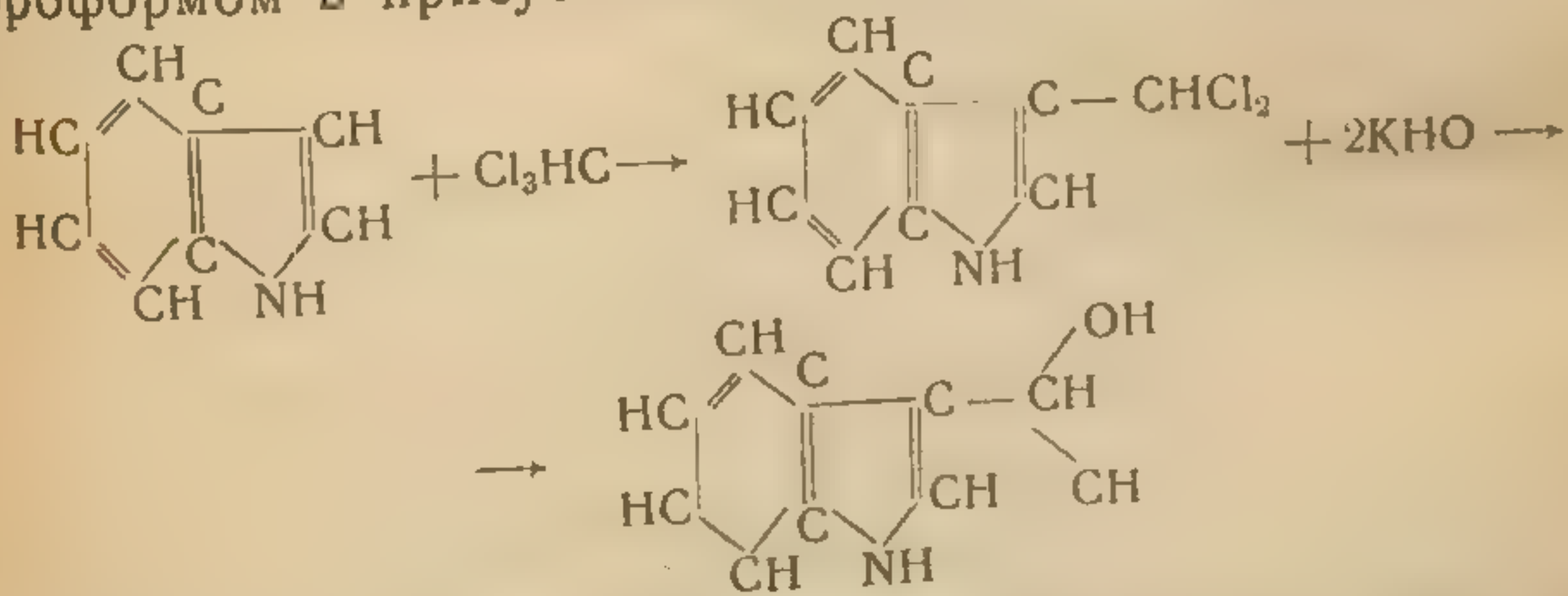


виниланилин

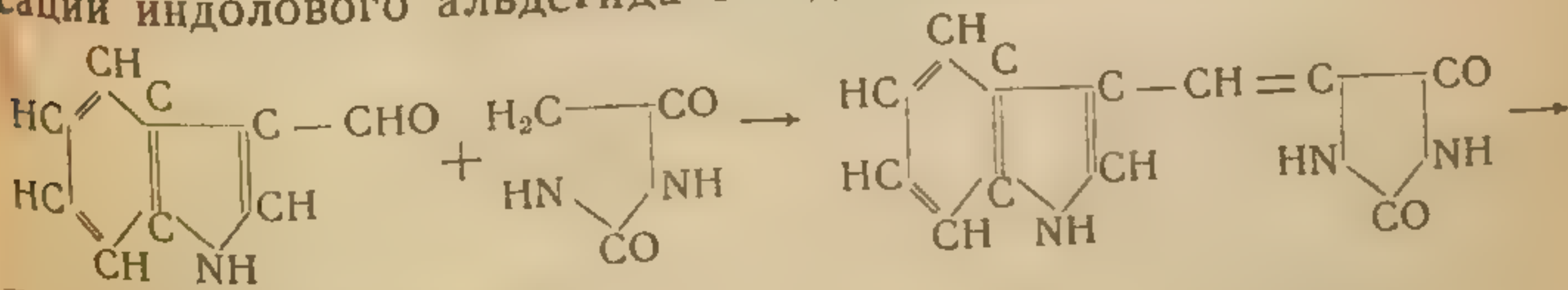
3. Из фенилгидразина и ацетона получается метилиндол (E. Fischer; Robinson):



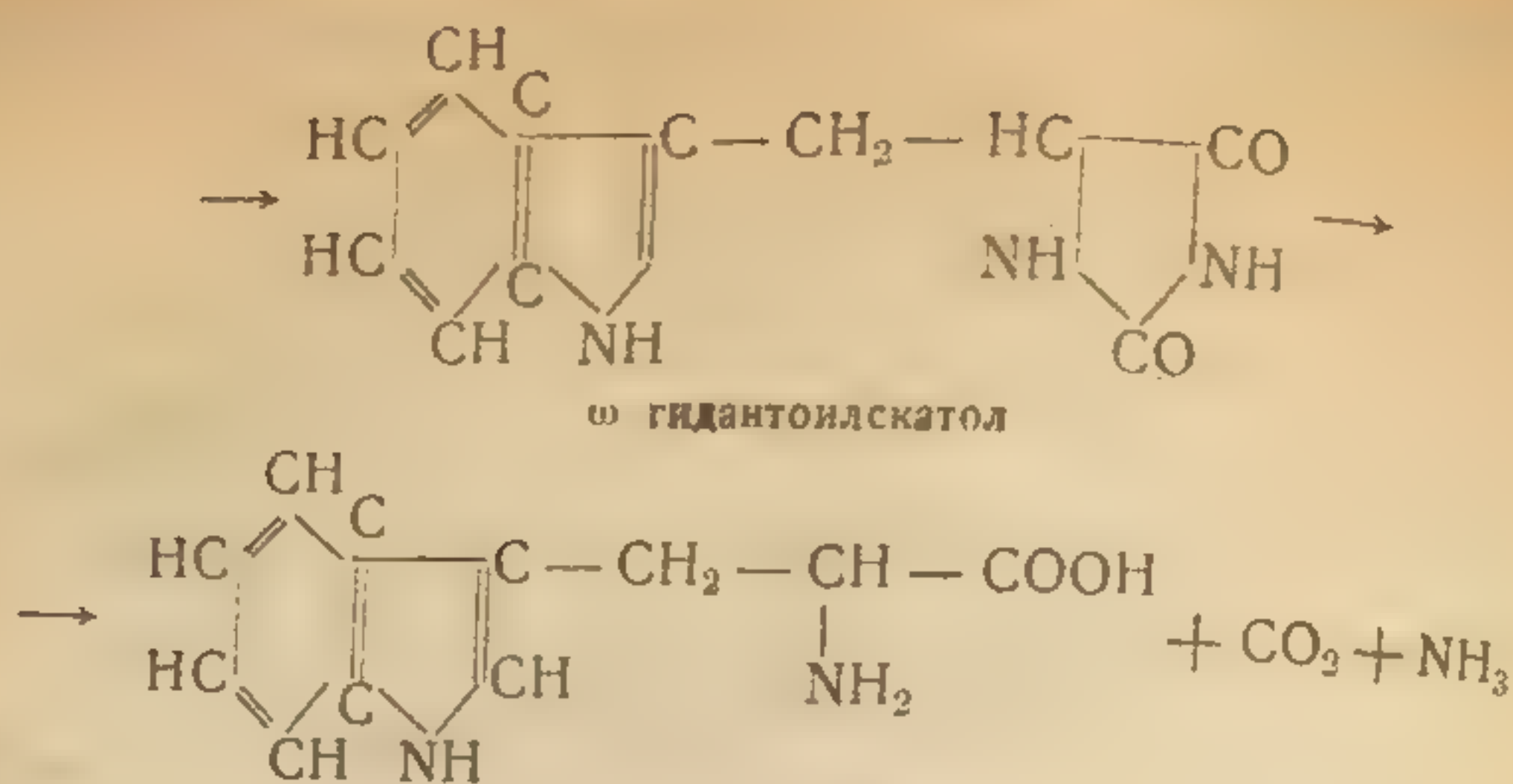
4. Индолилальдегид образуется при взаимодействии индола с хлороформом в присутствии щелочи:



5. По Majima и Kotake ¹⁾, триптофан получается при конденсации индолового альдегида с гидантоином:



¹⁾ Ber. 55, 3859, (1922).

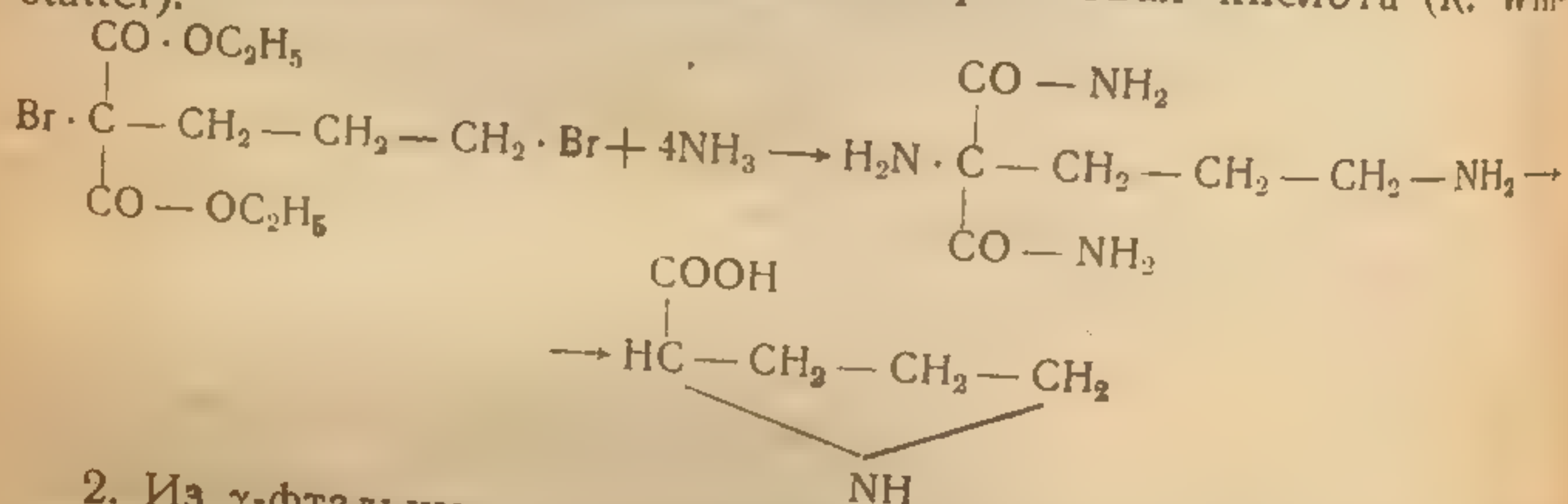


Резолюция *dl*-триптофана производится посредством фракционированной кристаллизации ацетил-*dl*-триптофан-хининовой соли из метилового спирта и при последующем разложении диастереоизомеров щелочью и, наконец, путем кислотного гидролиза энантиоморфов ацетилтриптофана (С. Berg) ¹⁾.

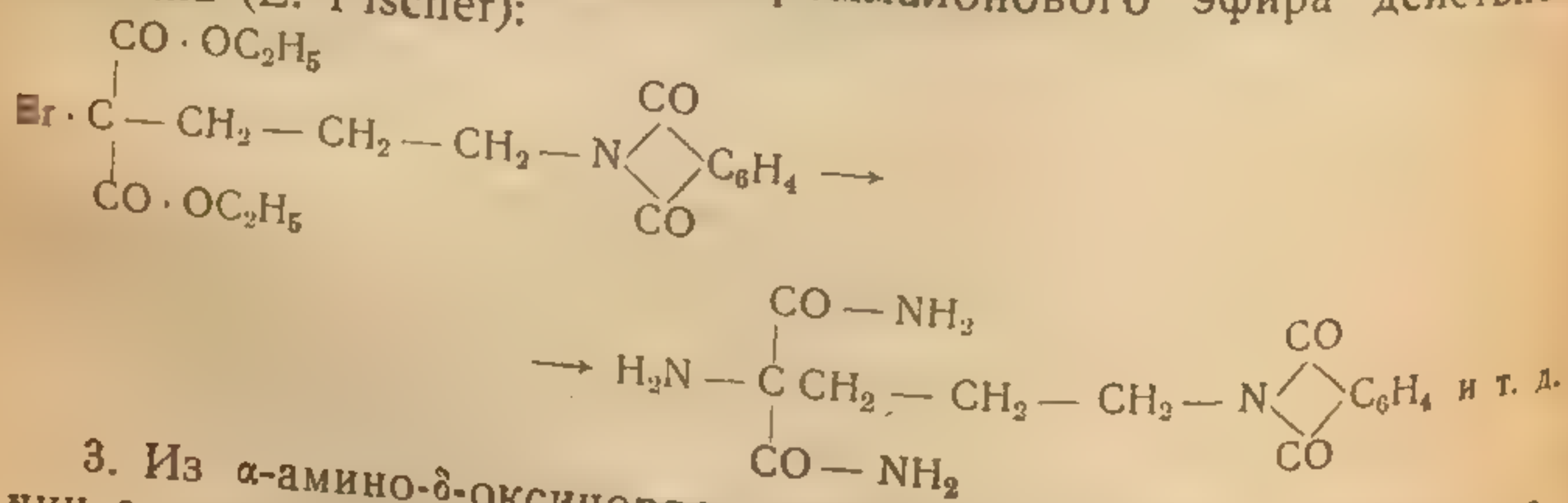
Синтезы иминокислот.

Пролин.

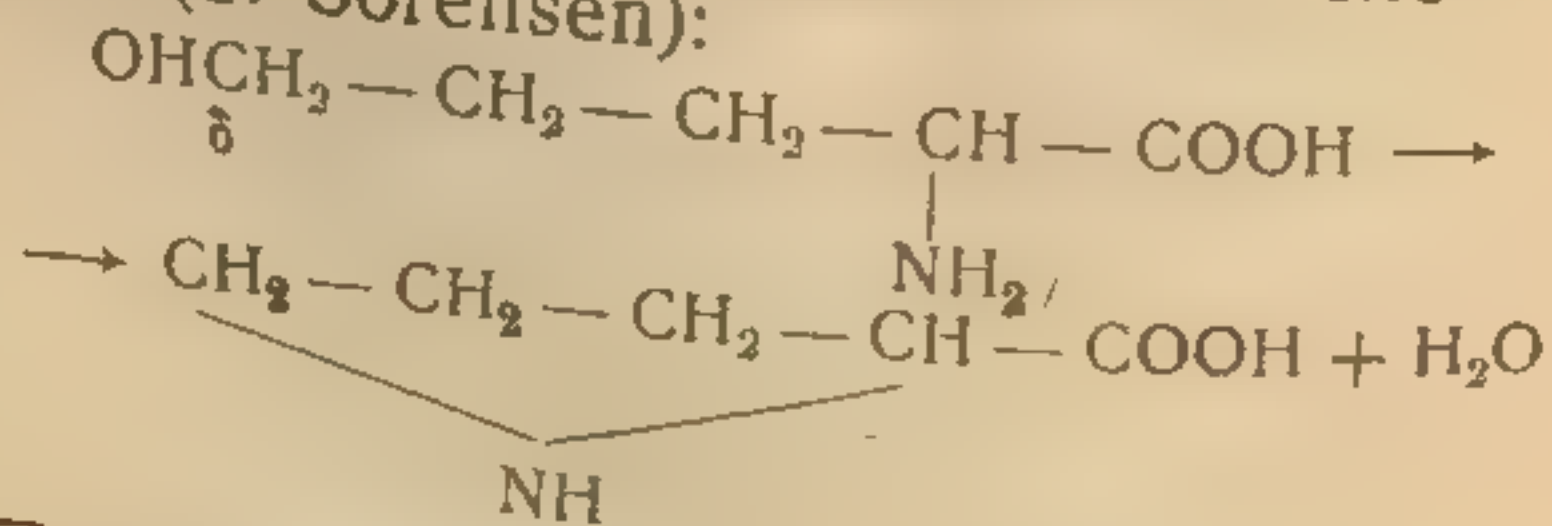
1. Получается при действии аммиака на α-δ-дибромпропил-маленовоэтиловый эфир; после обмыливания продукта баритовой водой образуется α-пирролидинкарбоновая кислота (R. Willstätter):



2. Из γ-фталымидопропилброммаленового эфира действием аммиака (E. Fischer):

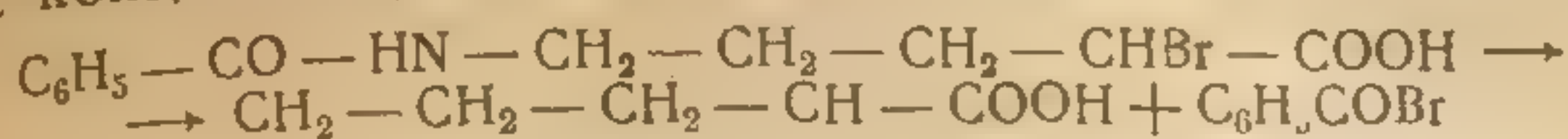


3. Из α-амино-δ-оксинорвалериановой кислоты при нагревании с конц. HCl (S. Sørensen):



¹⁾ Journ. biol. Chem., 100, 83 (1933).

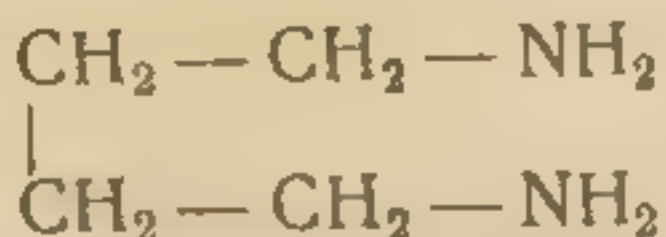
4. При нагревании бензоил-δ-амино-α-бромвалериановой кислоты с конц. HCl (E. Fischer и G. Zemplen):



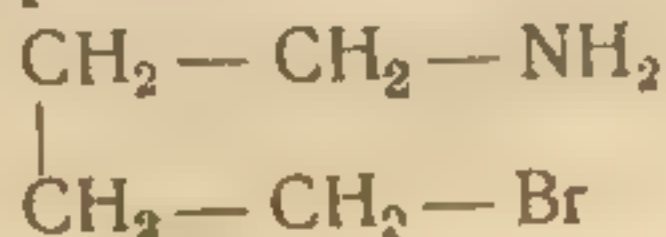
NH

5. При хранении δ-*m*-нитробензоиламино-α-бромвалериановой кислоты с норм. NaHO при 37° (E. Fischer и G. Zemplen).

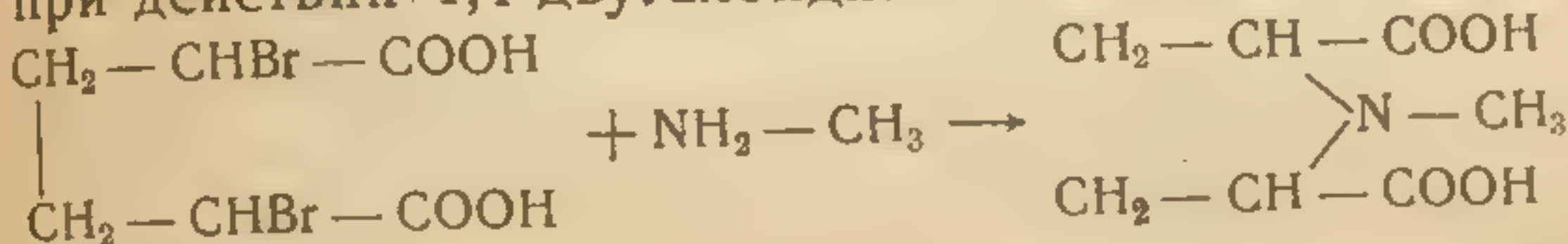
6. Пирролидиновые производные могут быть легко получены а) из 1,4-диаминов:



б) при нагревании δ-броламинов:



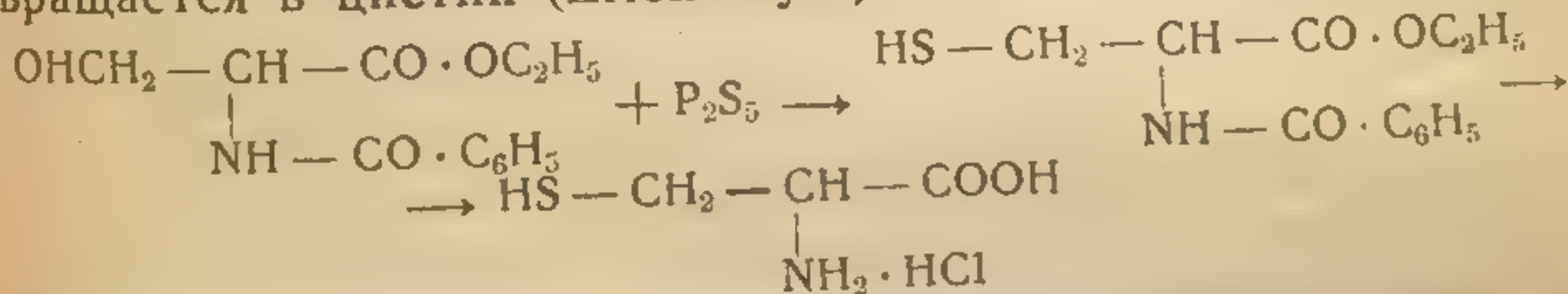
в) при действии 1,4-двугалоидных соединений на метиламин



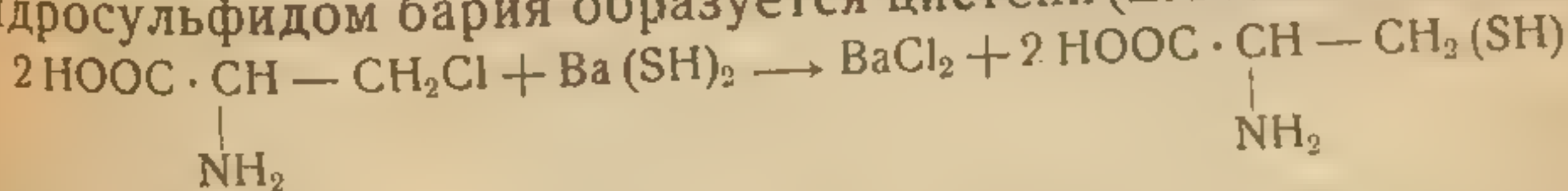
Синтезы серусодержащих аминокислот.

Цистин.

1. N-бензоилсеринэтиловый эфир при нагревании с пентасернистым фосфором, а затем при расщеплении образовавшегося продукта с конц. HCl дает хлоргидрат *dl*-цистеина. Цистеин в аммиачном растворе в присутствии FeCl₃ и при пропускании воздуха превращается в цистин (Erlenmeyer):



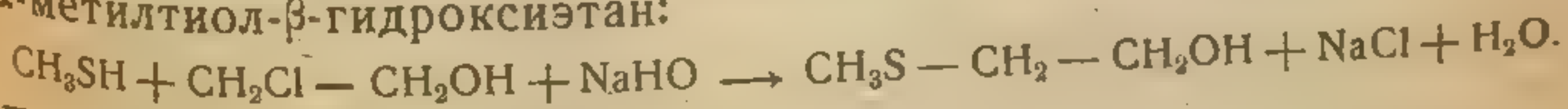
2. При взаимодействии α-амино-β-хлорпропионовой кислоты с гидросульфидом бария образуется цистеин (E. Fischer и K. Raske):



Метионин.

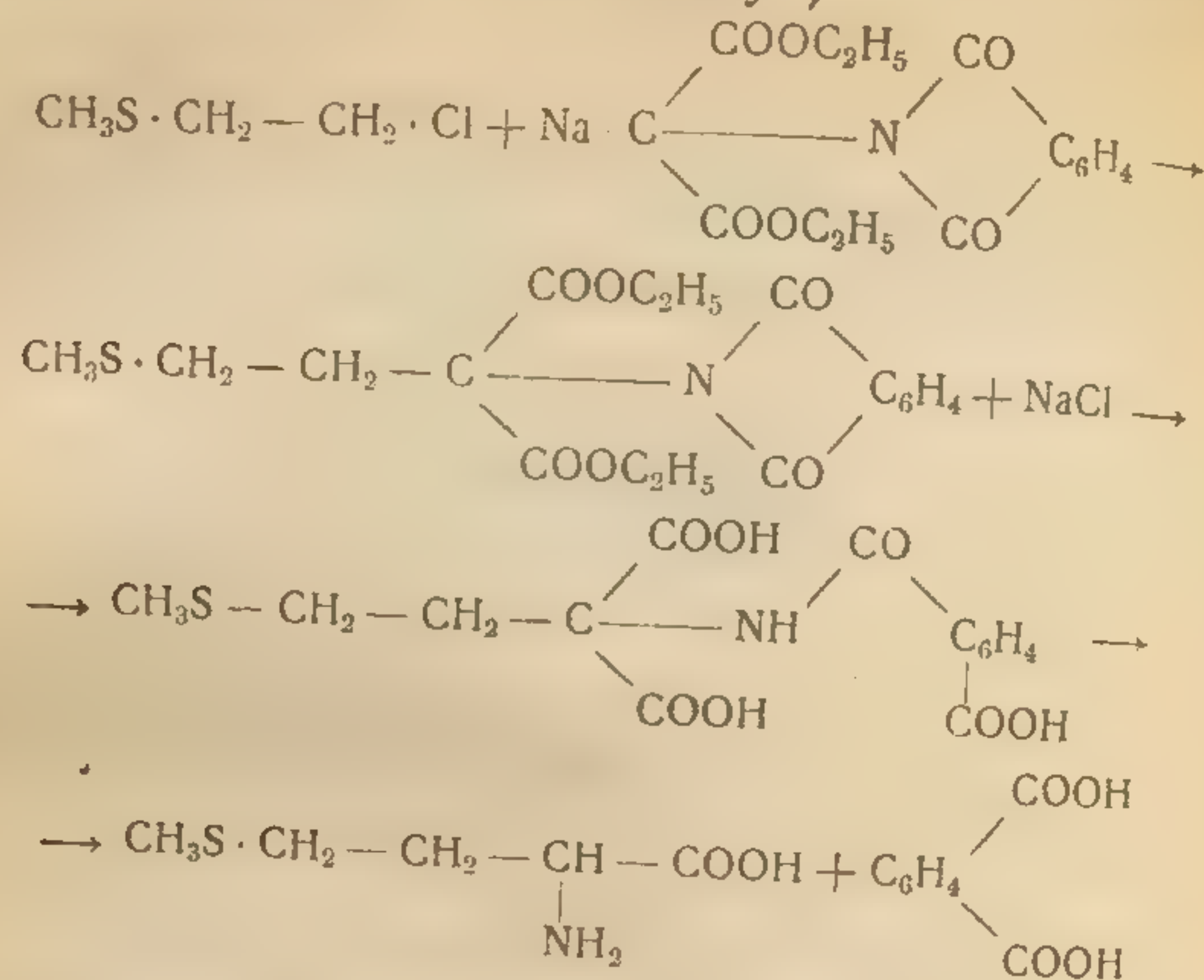
Наилучшие выходы дает способ Barger'a и Weichselbaum'a¹⁾ (58% от теории).

1. Метилизотиокарбамидсульфат: (CH₃-N=C=S)₂-SO₄ при гидролизе с 5 норм. NaHO выделяет метилмеркаптан, который поглощают раствором спирта. Раствор меркаптана с этиленхлоргидрином и NaHO при нагревании в течение 10 часов дает α-метилтиол-β-гидроксиэтан:

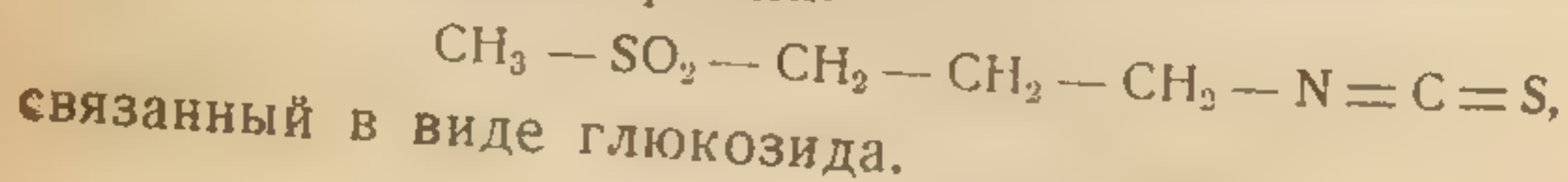


¹⁾ Biochem. Journ. 25, 998, (1931).

2. α -метилтиол- β -гидроксиэтан при хлорировании с хлористым тионилем (SO_2Cl) дает α -метилтиол- β -хлорэтан (способ Bennett'a)¹⁾.
 3. α -метилтиол- β -хлорэтан конденсируют с натрфталымидо-этилмалоновым эфиром по Sørensen'y²⁾.

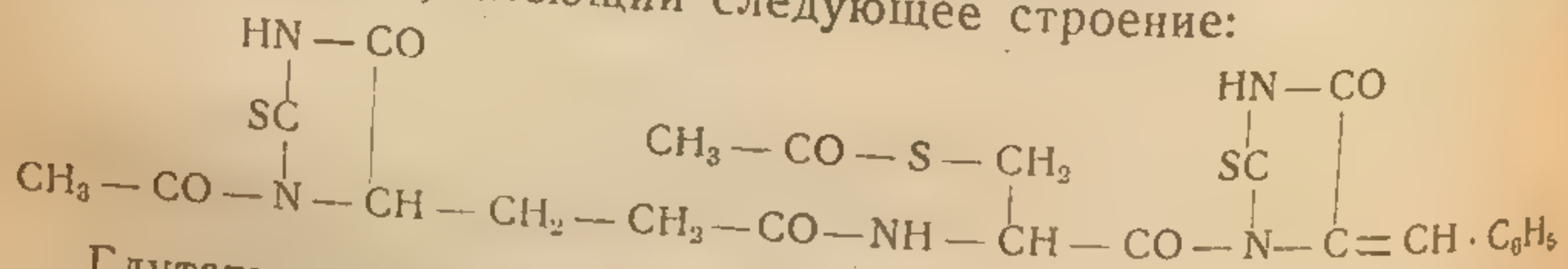


Из метионина в семенах *Erysium comparatum nanum* образуется алкалоид хейролин:

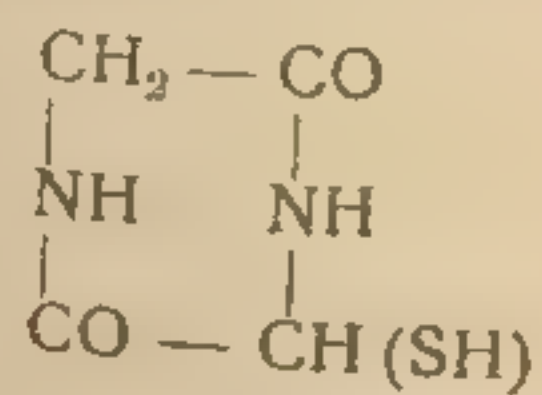


Г л у т а т и о н.

При нагревании глутатиона с $\text{NH}_4 - \text{S} - \text{C} \equiv \text{N}$ он превращается в диацетил-бис-тиогидантоиновое производное, которое в присутствии уксусного ангидрида, способно конденсироваться с бензальдегидом, образуя бензальдиацетил-бис-гидантоин глутатиона, имеющий следующее строение:



Глутатион, следовательно, представляет собою γ -глутамил-цистеилглицин³⁾. Если глутатион кипятить с водою, то образуется глицилцистеил-ангидрид:

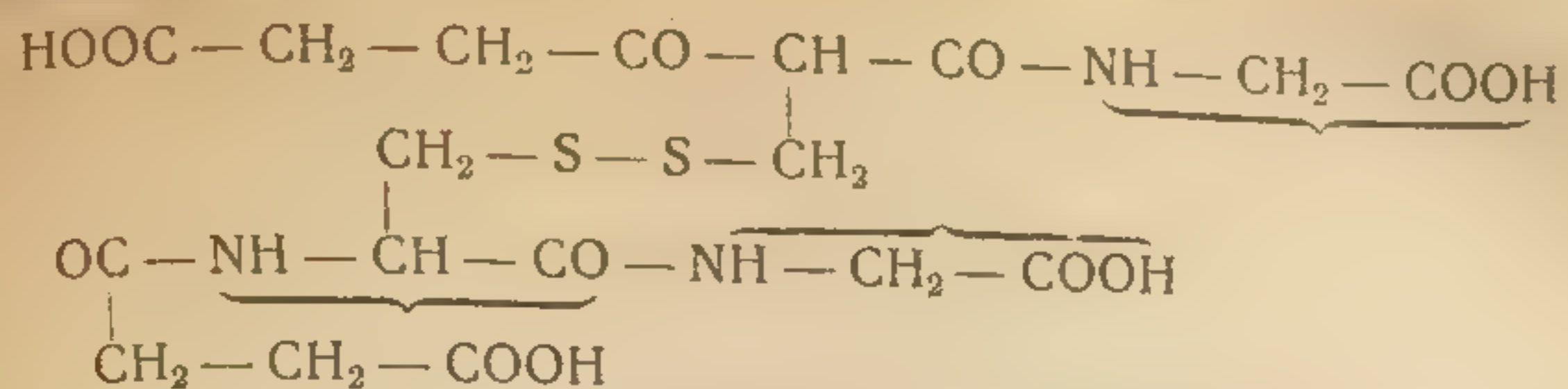


¹⁾ Journ. Chem. Soc. (1929), 2567.

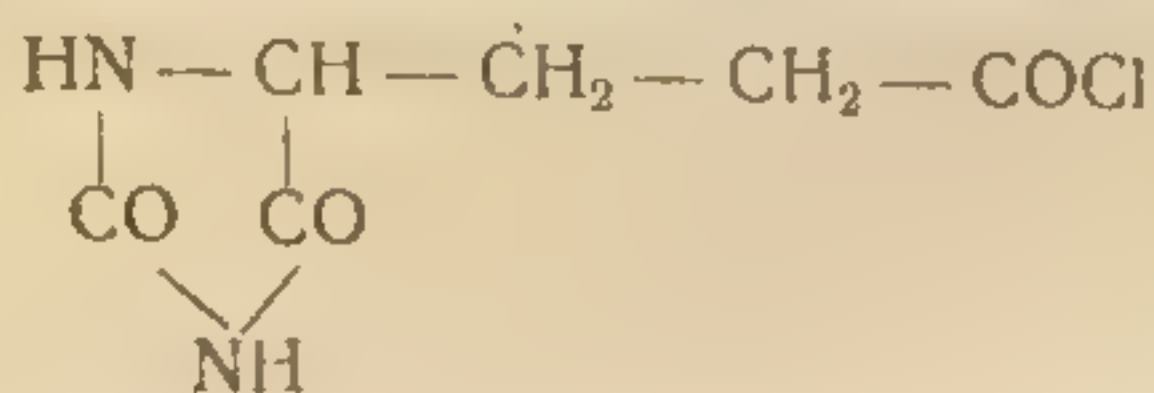
²⁾ Zeit. physiol. Chem. 44, 448 (1905); Clarck. Organic. Syntheses. 7. New-York. 1927.

³⁾ Journ. biol. Chem., 88, 339 (1930).

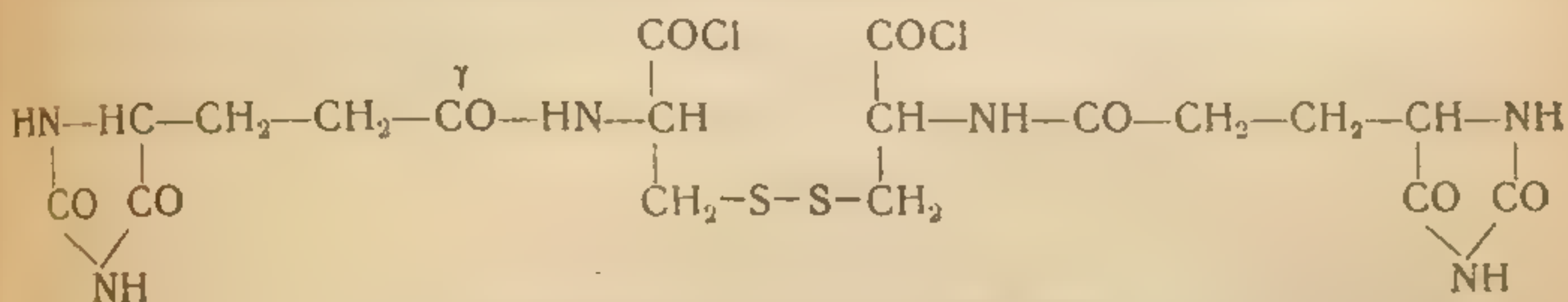
Окисление глутатиона перекисью водорода дает дисукцинил-диглицилцистин:



Синтез глутатиона осуществляется следующим образом: α-аминогруппа глутаминовой кислоты бронируется в виде гидантоина, и затем превращается в хлорангидрид. Гидантоил-пропионилхлорид



с хлористым цистином дает следующее производное:



Дигидантоинпропионилцистиндихлорид.

Последний с гликоколем дает дигидантоинпропионилдиглицилцистин, или так называемый S-S-глутатион, который после редукции распадается на две частицы HS-глутатиона.

Строение глутатиона подтверждается отношением его к полипептидазам. Натуральный глутатион не расщепляется пепсином, панкреатической триптазой, папаином (из *Carica papaya*), бромелином (из ананаса), дипептидазой и полипептидазой из дрожжей.

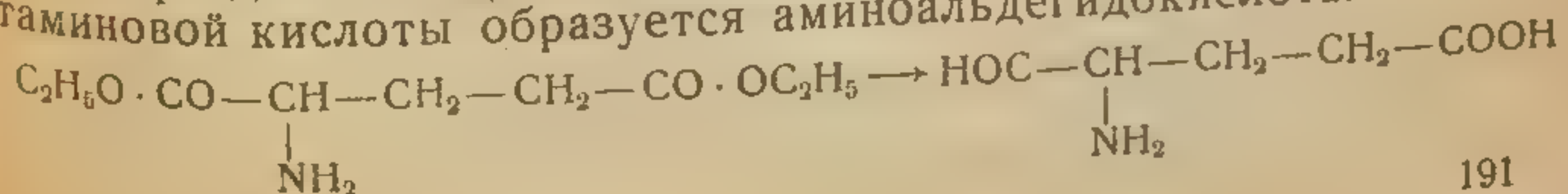
Но глутатион легко расщепляется карбоксиполипептидазой из поджелудочной железы, при чем расщепление касается только одной пептидной связи и приводит к отделению глицина от трипептидной цепи.

Последующее действие аминополипептидазы на дипептид, состоящий из глутаминовой кислоты и цистеина, не приводит к его расщеплению, из чего следует заключить, что глутаминовая кислота связана с аминогруппой цистеина посредством γ-карбоксила, а не посредством α-карбоксила, ибо α-карбоксильная связь глутаминовой кислоты с аминогруппой цистеина атаквалась бы аминополипептидазой.

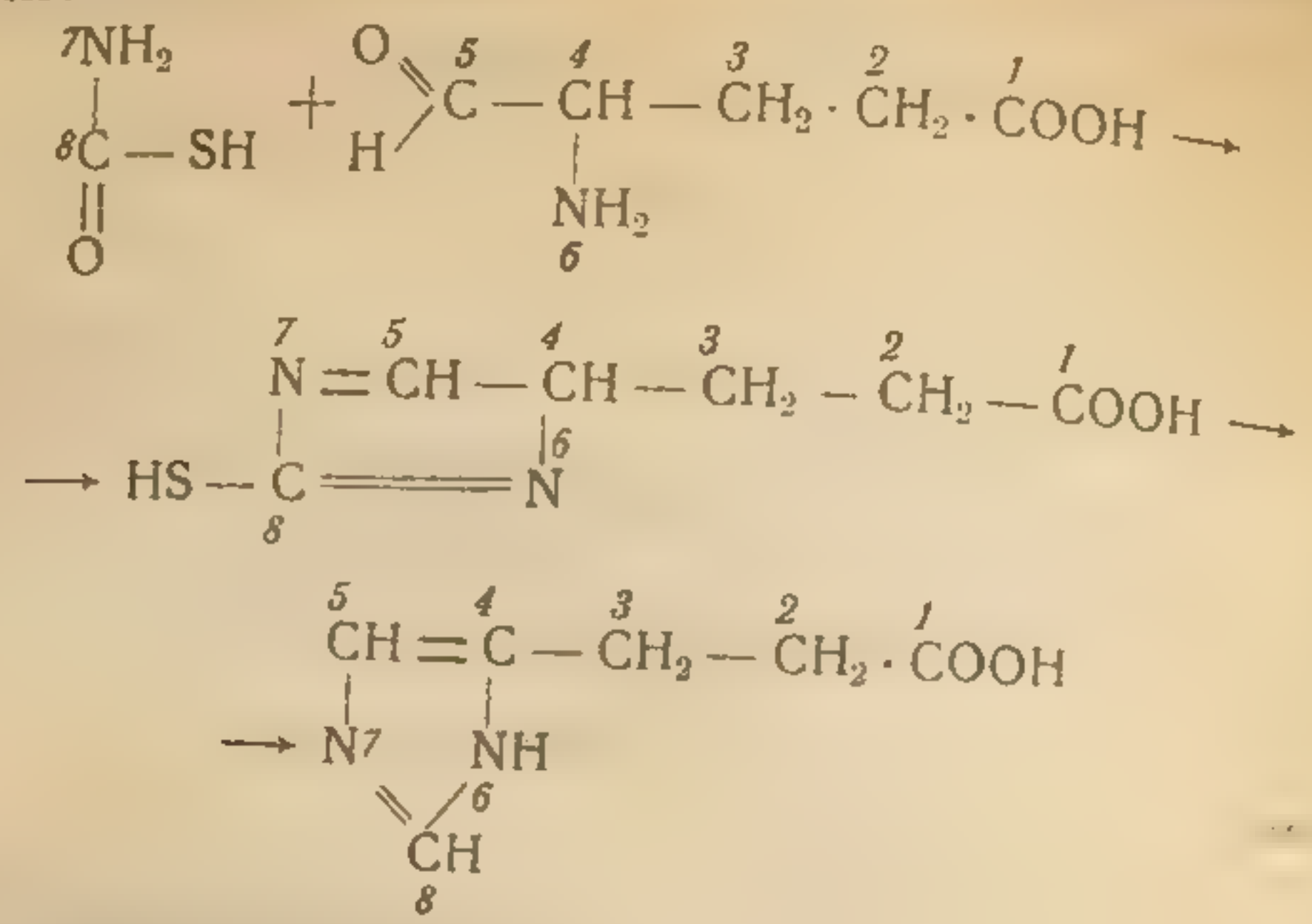
Синтезы имидазольных аминокислот.

Гистидин.

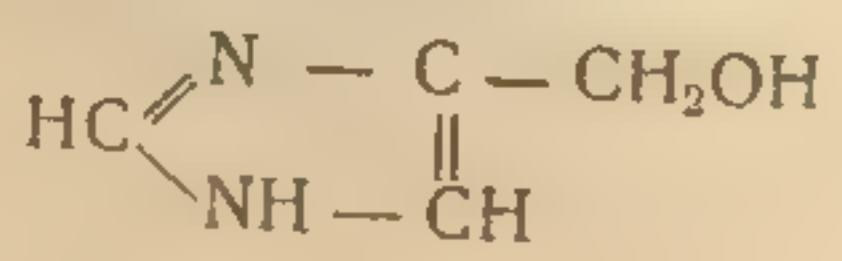
1. При действии амальгамы натрия на диэтиловый эфир глутаминовой кислоты образуется аминокислота:



При соединении ее с $\text{HS}-\text{C}\equiv\text{N}$ происходит 3-[2-меркаптоимидазолил]-пропионовая кислота.

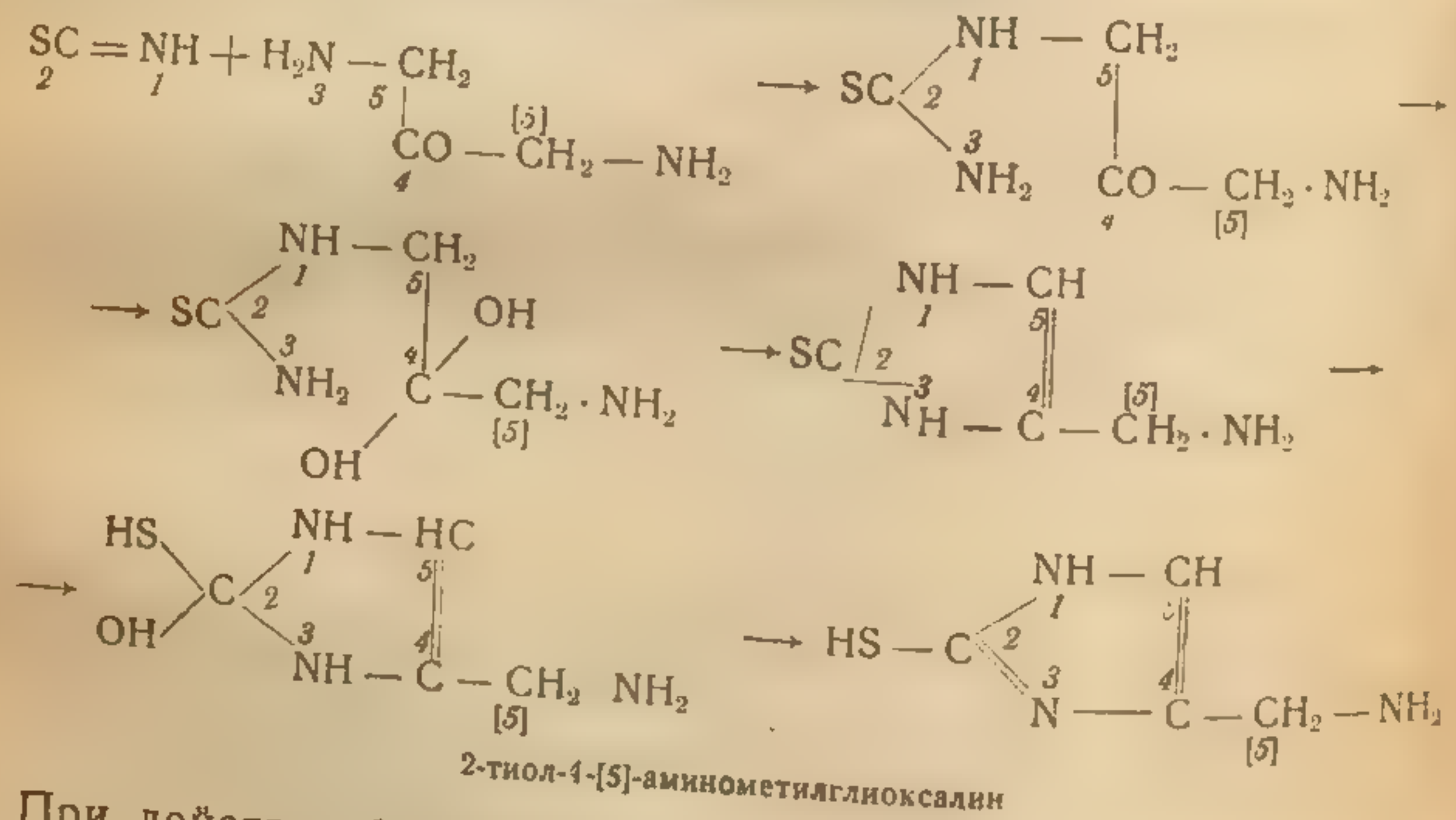


2. Взаимодействие фруктозы и аммиачного раствора гидроксида меди ведет к образованию гидроксиметил-4-имидазола (Windaus и Кноор)¹⁾:

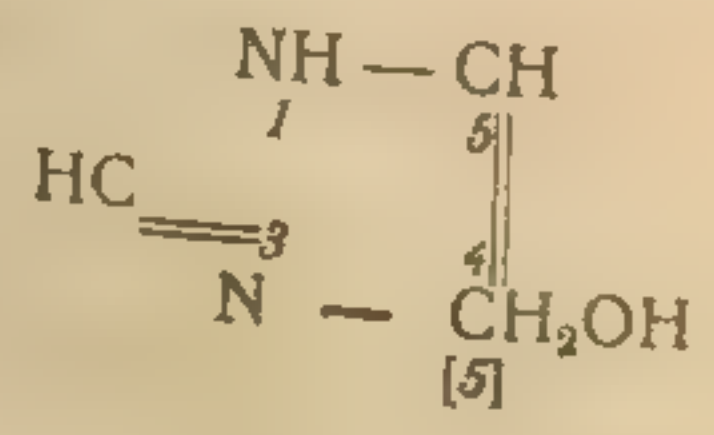


3. Синтез Руман'а²⁾.

Диаминоацетон с роданистым водородом образует, по Габриэлю, 2-тиол-4-(5)-аминометилглиоксалин:



При действии HNO_3 из него происходит 4-[5]-оксиметилглиоксалин:

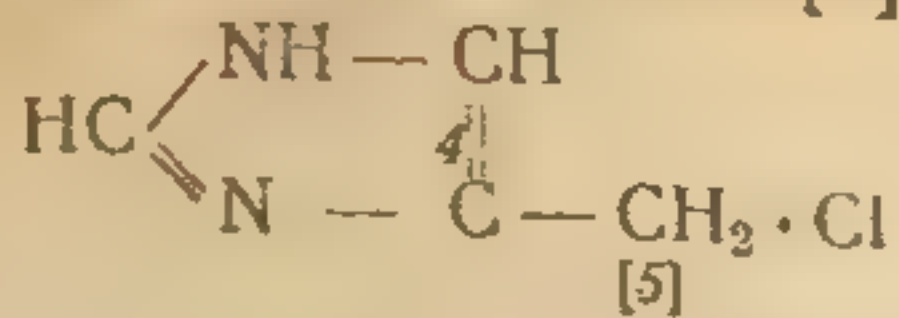


¹⁾ Ber. 40, 799 (1907).
²⁾ Journ. Chem. Soc., 99, 1386 (1911).

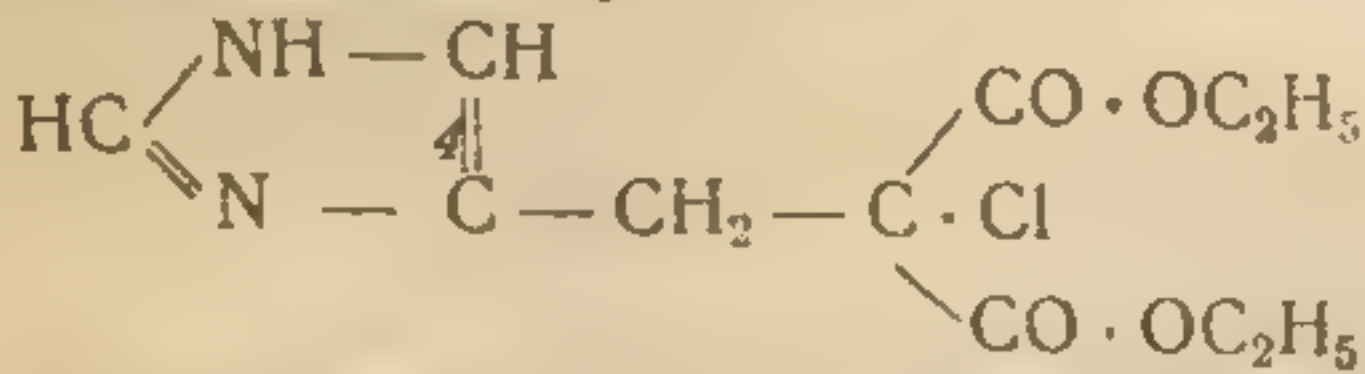
Под влиянием PCl_5 ...
 который, реагируя с нитрометилхлормалоновым ...
 Из него затем получена кислота: ...
 При действии аммиака гистидин.
 Гистамин.
 1. Для получения гистамина реагировать с KCN, предельный при редукции ...
 Гистамин получается посредством гнилостных аминокислот и превращается (D. Bertrand)¹⁾.
 2. Гистамин может быть из крахмала путем гидролиза, затем через альдегид, левулинскую кислоту, которая при кипячении с формальдегидом и аммиаком превращается в гистамин. Синтез гистидина. Синтез гистидина из уксусного альдегида. Гистидин превращается в гистамин при действии азлактона ацетилхолина.
 COOH
 |
 CH₂
 |
 CH-N
 |
 CO-O-C

Comp. rend. Ac. Sc., 154, 1907, 11, 956.
 F. L. P. yman n. Journ. c.
 der modernen Arznei.
 Biochem. Journ., 27
 Садиков. к...

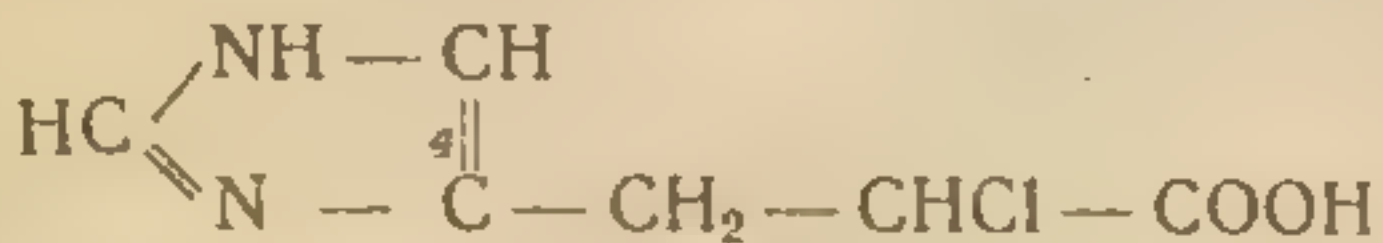
Под влиянием PCl_3 возникает затем 4-[5]-хлорметилглиоксалин:



который, реагируя с натрийхлормалоновым эфиром, дает глиоксалинметилхлормалоновый эфир:



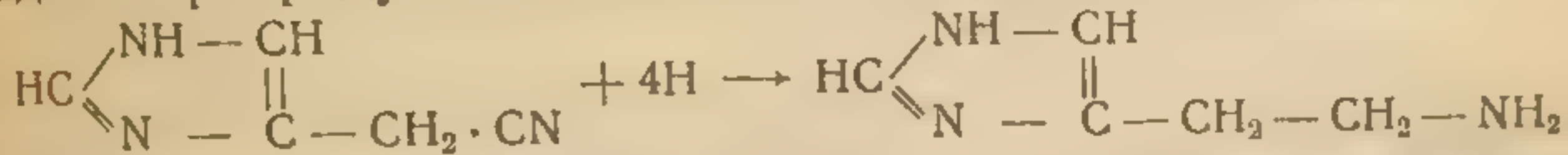
Из него затем получается *dl* α-хлор-β-глиоксалин-4-пропионовая кислота:

$$\text{NH} - \text{CH}$$


При действии аммиака она превращается в рацемический гистидин.

Гистамин.

1. Для получения гистамина хлорметилглиоксалин заставляют реагировать с KCN, превращают в цианметилглиоксалин, последний при редукции циановой группы дает гистамин:

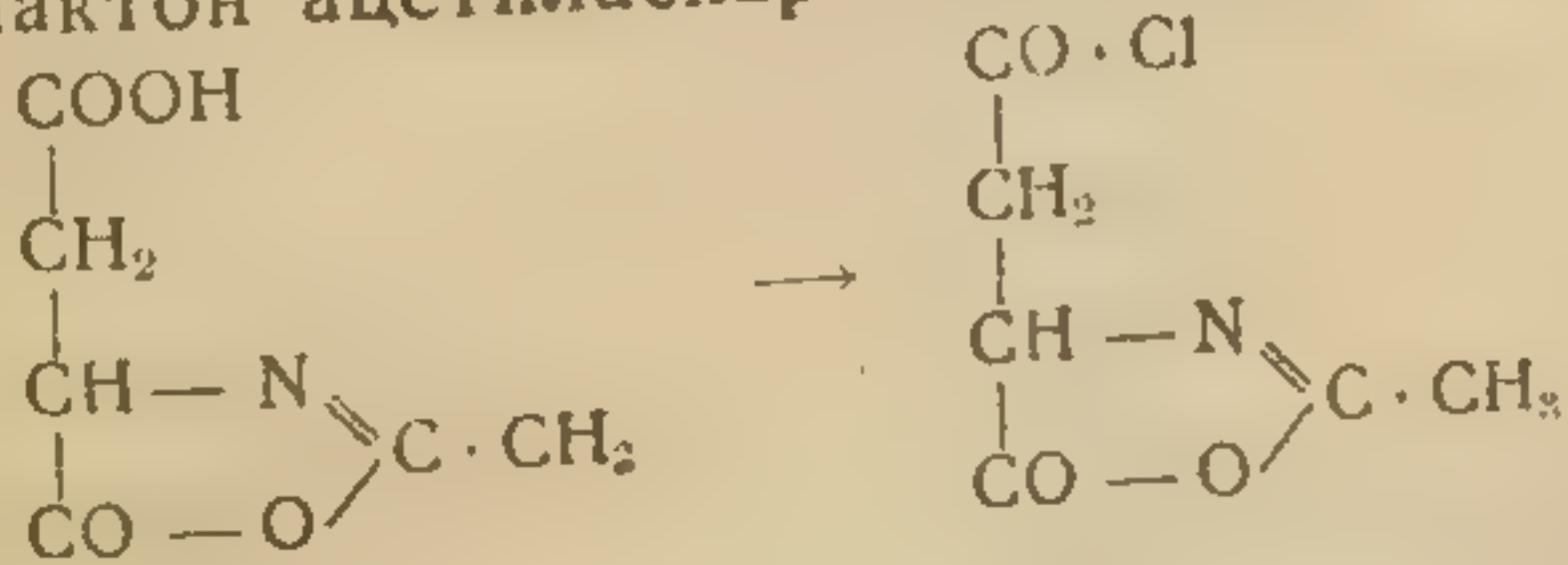


Гистамин получается из гидролизатов кровяного белка посредством гнилостных бактерий, разрушающих большинство аминокислот и превращающих гистидин в гистамин (A. Berthelot и D. Bertrand)¹).

2. Гистамин может быть получен также из гексоз и картофельного крахмала путем превращения глюкозы в α -оксиметилфурфураль, затем через ε -окси- α , δ -дикетоальдегид, δ -оксилевулиновый альдегид, левулиновую кислоту, β , δ -дибромлевулиновую кислоту, которая при кипячении переходит в глиокси-пропионовую кислоту; при конденсации глиокси-пропионовой кислоты с формальдегидом и аммиаком образуется β -имидазолилпропионовая кислота; она затем переводится в эстер, гидразид, азид и уретан; после кипячения с конц. HCl уретановое производное превращается в гистамин²⁾.

превращается в гистамин²⁾).
 Тиогистидин. Синтез Ch. Harington и J. Overhoff'a³⁾
 При действии уксусного ангидрида на аспарагиновую кислоту
 образуется азлактон ацетиласпарагиновой кислоты:

$$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$$

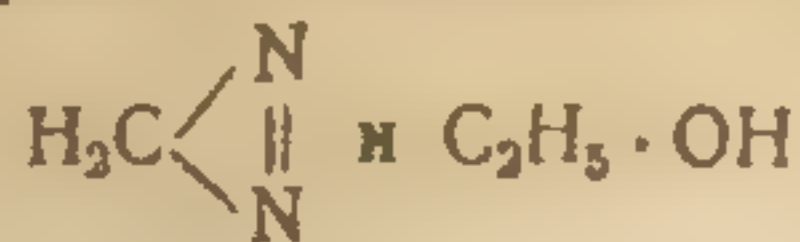


¹⁾ Comp. rend. Ac. Sc., **154**, 1643, 1826 (1912); DRP 256 116; Friedländer, Jahresber., **11**, 956.

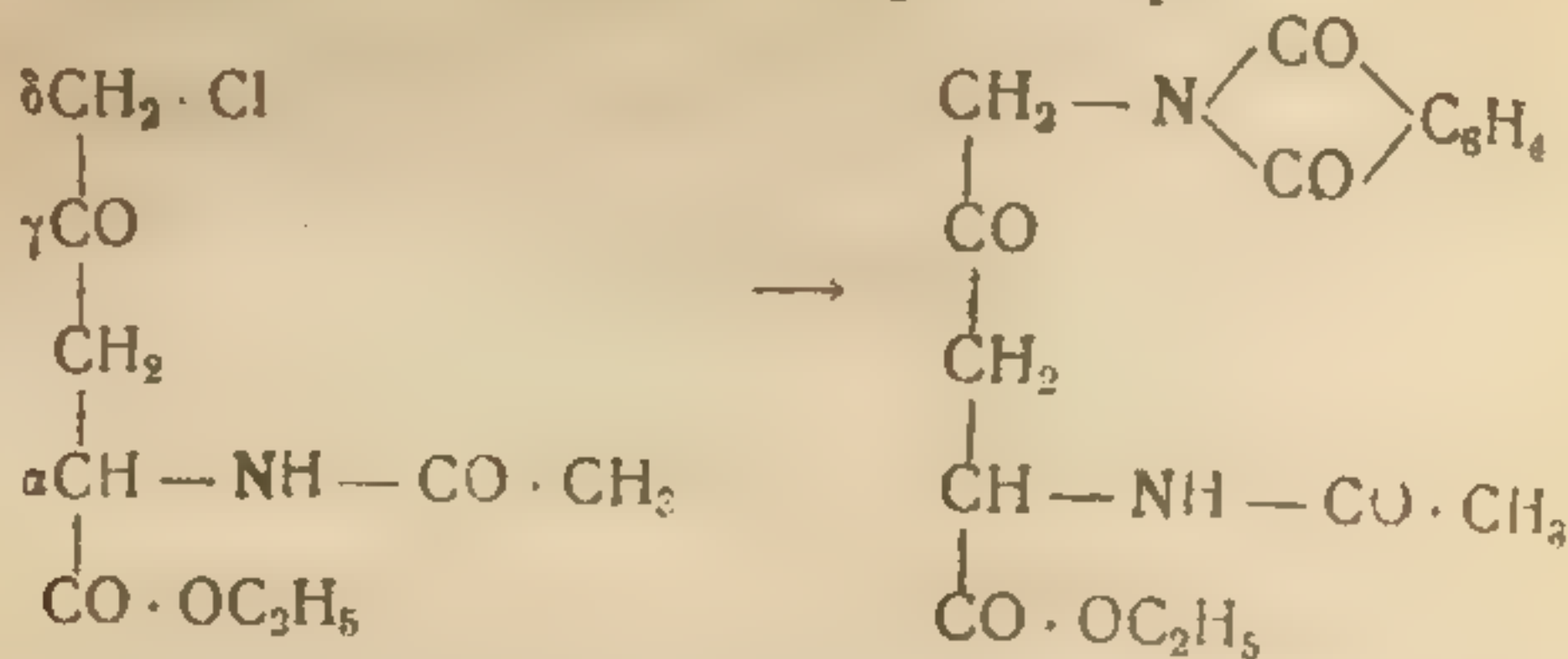
²⁾ F. L. P y m a n n. Journ. chem. Soc, London
Grundriss der modernen Arzneistoff-Synthese, 1931.

²) Biochem. Journ., **27**, 338 (1933).

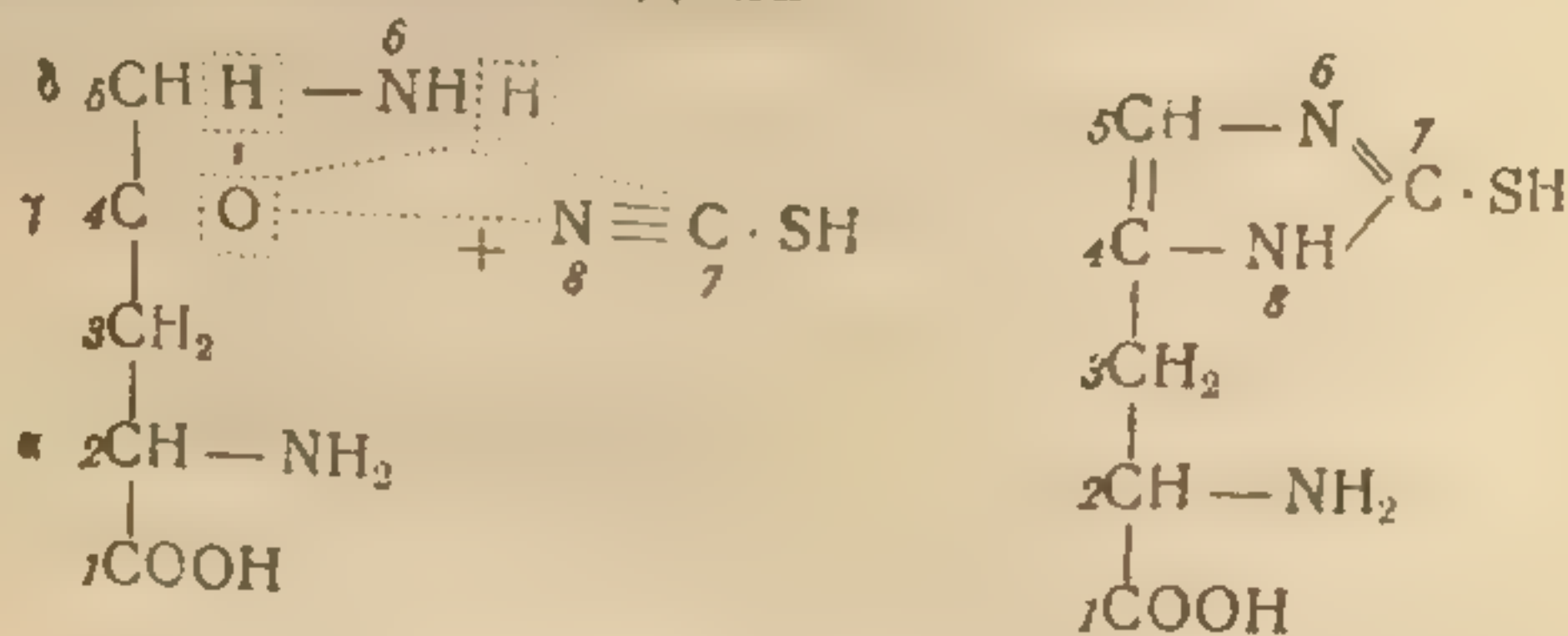
Этот азлактон при действии PCl_5 и хлористого ацетила превращается в хлорангидрид; последний с диазометаном



дает этил- α -ацетамидо- γ -кето- δ -хлоровалерат:



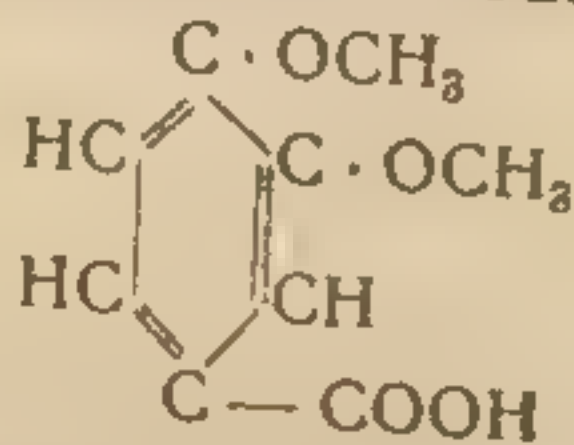
Фталымилное производное этого последнего после гидролиза с 20% HCl дает гидрохлорид α , δ -диамино- γ -кетовалериановой кислоты, которая с роданистоводородной кислотой реагирует с образованием 2-тиолиптидина



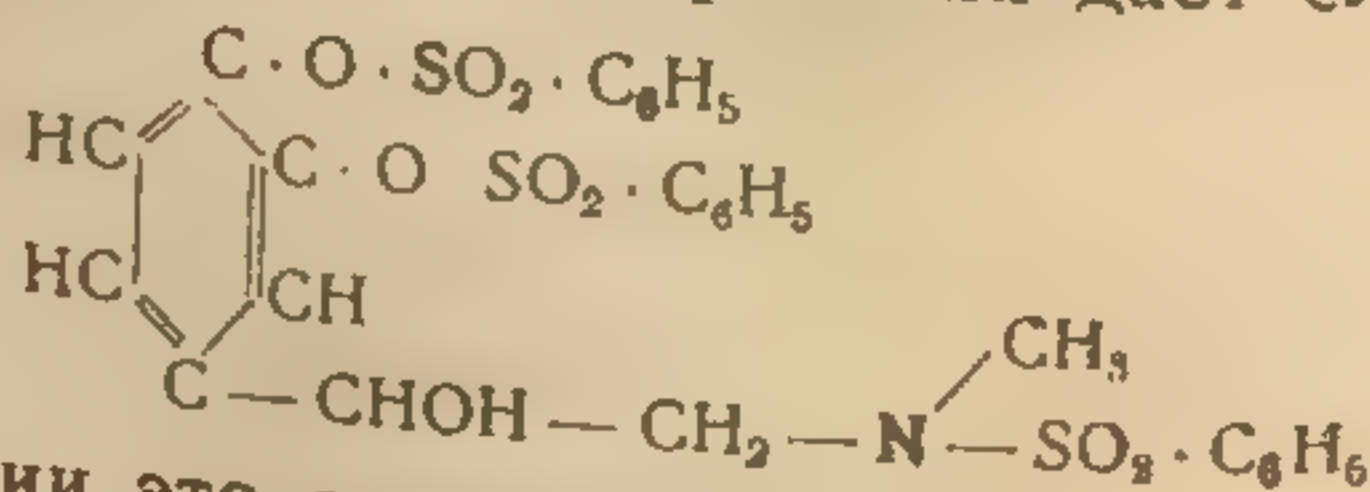
Синтезы аминокислотных биодериватов.

Адреналин.

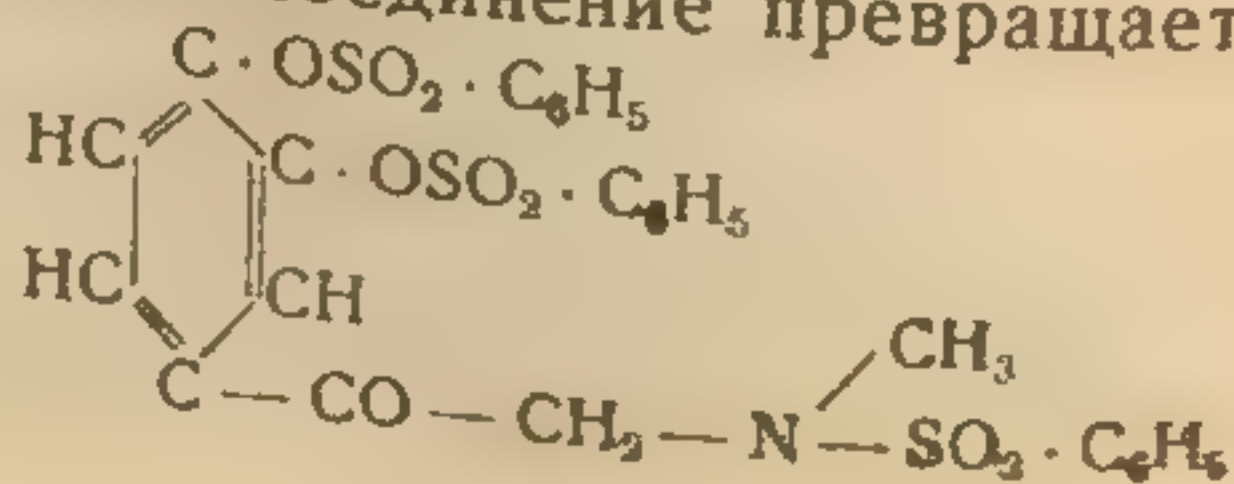
1. Адреналин, выделенный из надпочечников, включает в себе ортодигидроксibenзольное или катехиновое кольцо. При окислении метилированного адреналина перманганатом образуются триметиламин и вератриновая кислота:



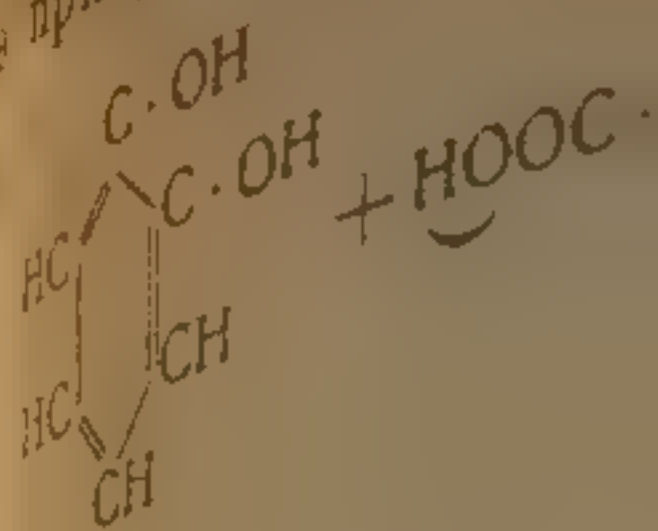
С бензолсульфохлоридом адреналин дает следующее соединение:



При окислении это соединение превращается в кетон:



2. Синтез адреналина из катехина в присутствии хлористого ацетила

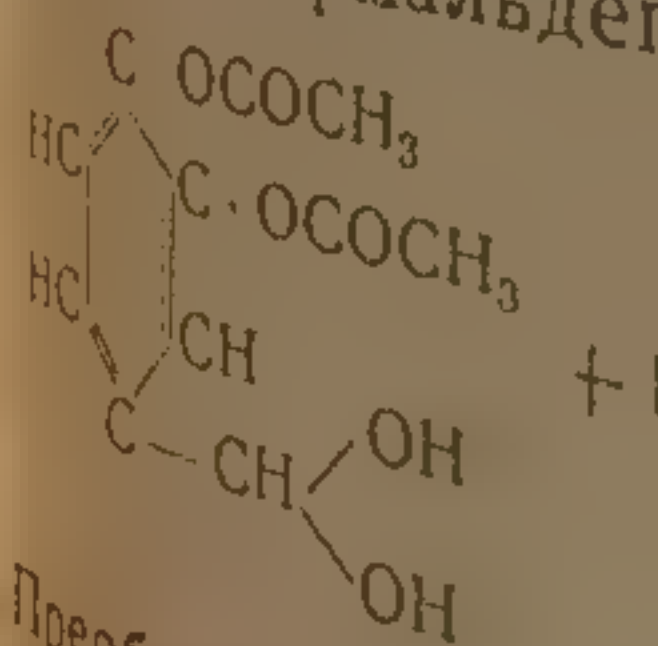


Хлорацетокатехол дает адреналон.

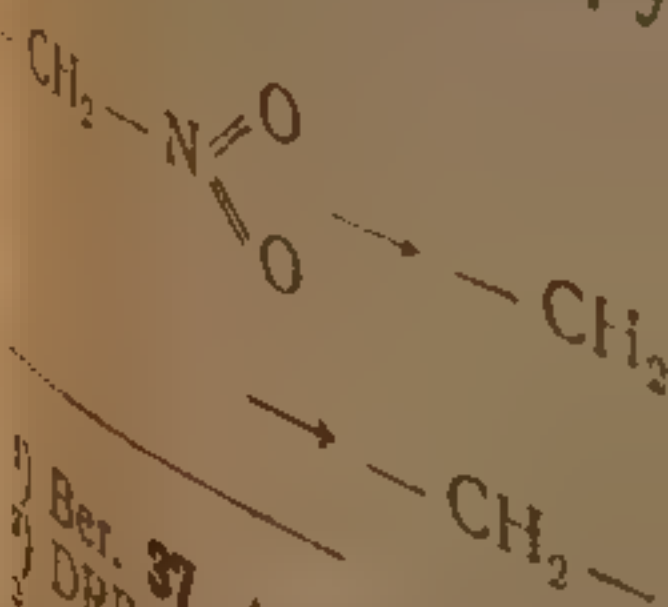
Адреналон может быть восстановлен до адреналина с помощью гидрирования палладием. Рацемический адреналин разделяют тартратом на *d*- и *l*-адреналины. *l*-адреналин, чем *d*-адреналин.

При нагревании *d*-адреналина с *p*-толуолсульфонической кислотой и рацематом можно использовать для получения адреналина.

3. Синтез адреналина из диацетилпротокатехина (3), а затем редукцией и формальдегидом.

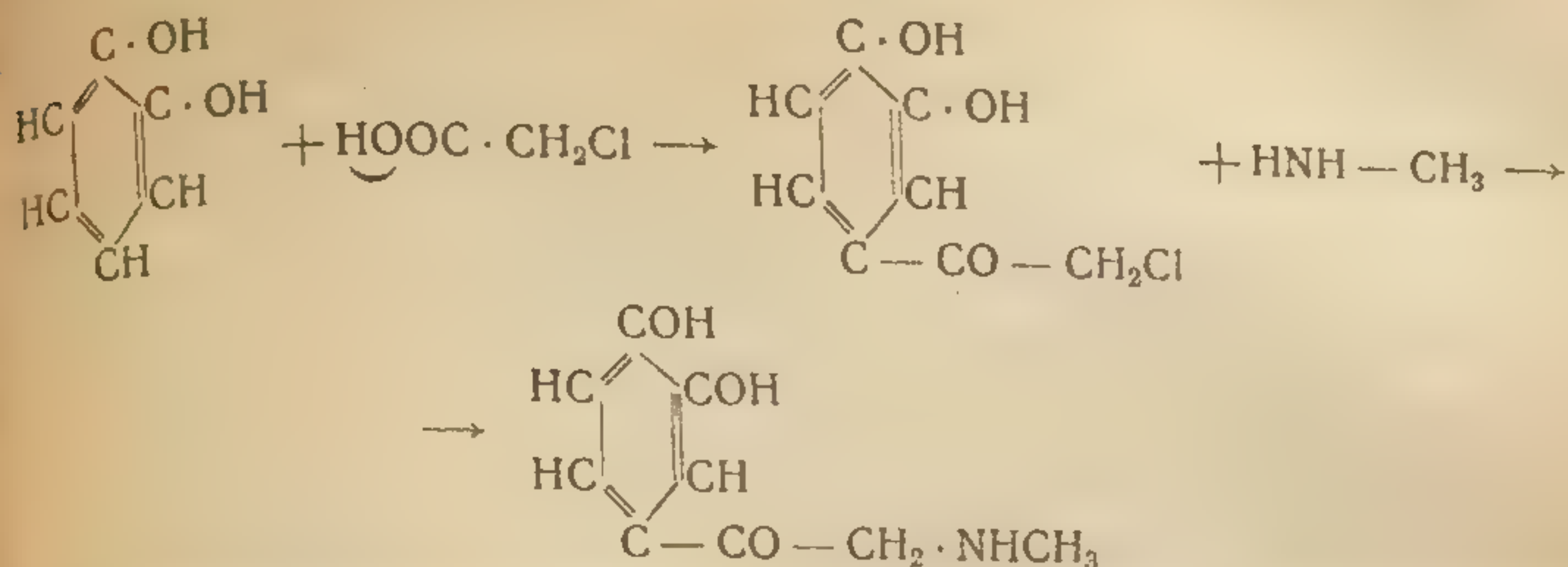


Преобразование группы $\text{CH}_2 - \text{N} = \text{O}$ в $\text{CH}_2 - \text{OH}$



Вет. 37, 4149 (1904).
DRP. 220 255, 223 839.
Нитрометан получается из *l*-адреналина при температуре 360 град. куб. см. в течение 12 часов. Реакция над проходящим газом. Organic Syntheses. 1

2. Синтез адреналина по F. Stolz'y¹⁾ совершается посредством взаимодействия катехина с хлороуксусной кислотой в присутствии хлорокиси фосфора:



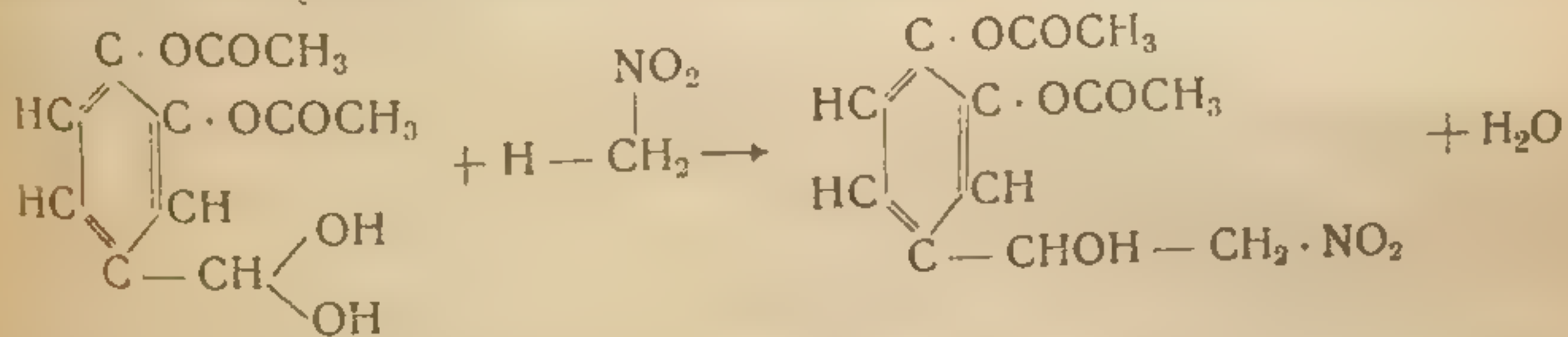
Хлорацетокатехол (диокси- ω -хлорацетофенол) с метиламином дает адреналон.

Адреналон может быть редуцирован в адреналин при помощи гидрида палладия, амальгамы алюминия или электролиза. Рацемический адреналин комбинируют с *d*- и *l*-винной кислотой и разделяют тартраты *d*- и *l*-адреналина при посредстве дробной кристаллизации; *l*-адреналин (натуральный) в 11—16 раз активнее, чем *d*-адреналин.

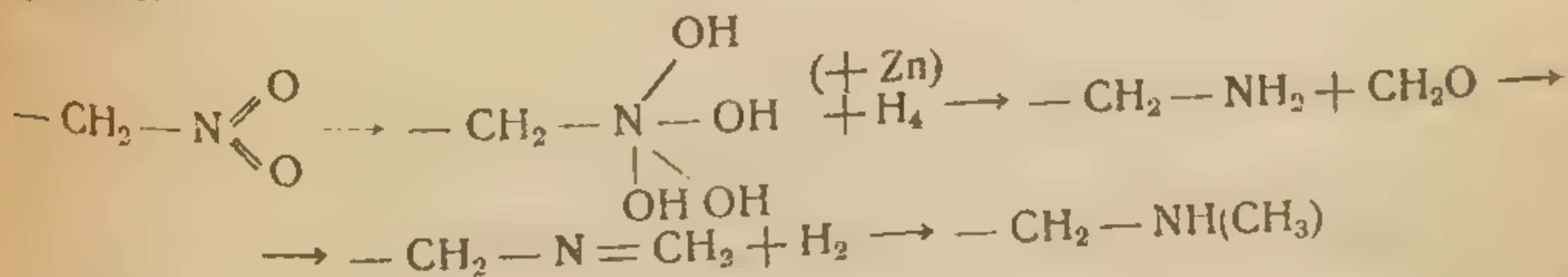
При нагревании *d*-адреналин-*d*-битартрата с кислотами (HCl, щавелевой, *p*-толуолсульфоновой) *d*-адреналин испытывает рацемизацию и рацемат может быть снова расщеплен и нацело использован для получения *l*-адреналина²⁾.

3. Синтез адреналина по Nagai.

Диацетилпротокатехиновый альдегид конденсируют с нитрометаном³⁾, а затем редуцируют цинком в присутствии уксусной кислоты и формальдегида и отщепляют ацетильные группы:



Преобразование группы $-\text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ далее идет следующим образом:



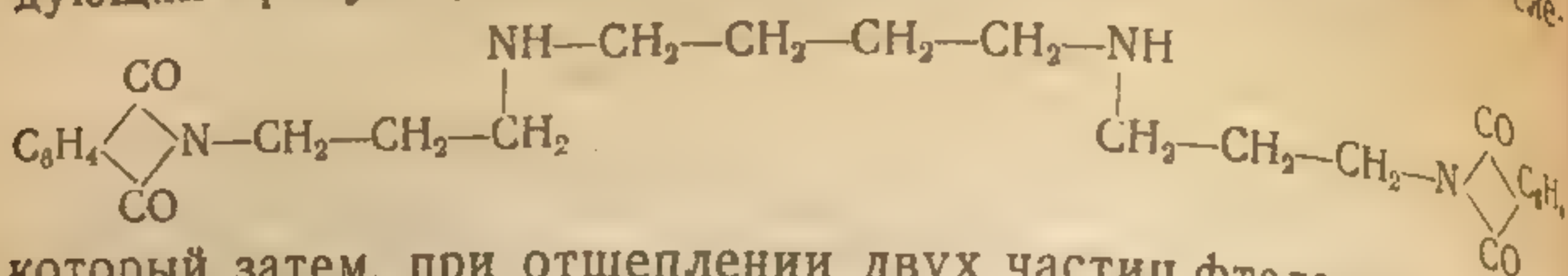
¹⁾ Ber. 37, 4149 (1904).

²⁾ DRP. 220 255, 223 839.

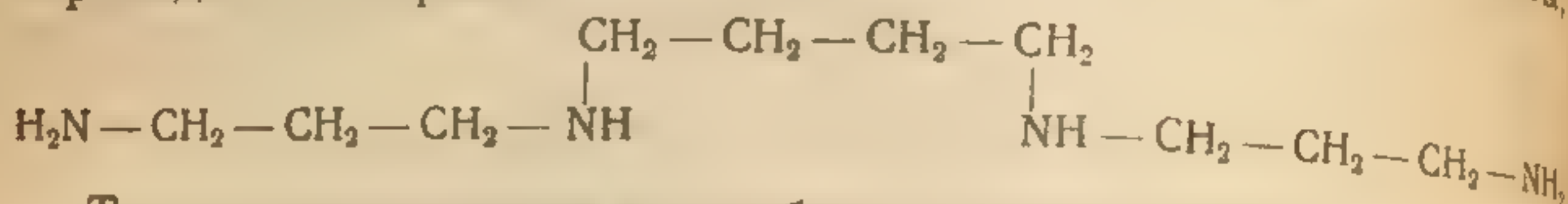
³⁾ Нитрометан получается следующим образом: к 500 ч. хлороуксусной кислоты и 500 ч. льда при температуре не выше 20° прибавляют 40%-й NaHO до слабощелочной реакции (360 куб. см) и 365 ч. NaNO₂ в 500 куб. см воды нагревая осторожно над проходящим пламенем. Выход CH₃·NO₂ около 38%. J. Whitmore, Organic Syntheses, 1, 393 (1932).

Синтезы спермина.

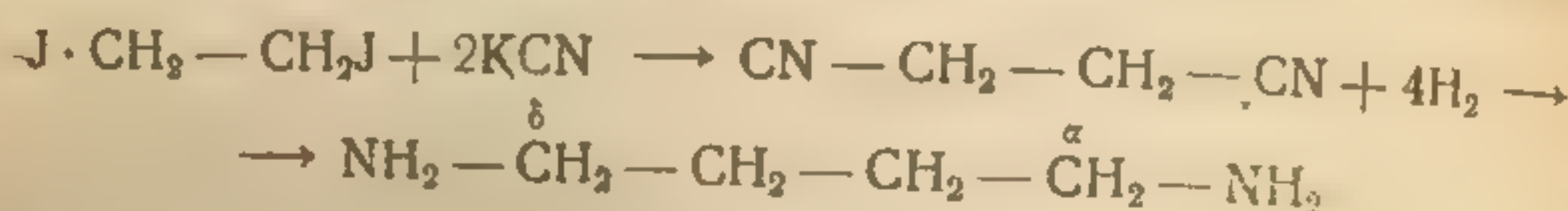
1. Иодпропилфталымид с тетраметилендиамином дает следующий продукт¹⁾:



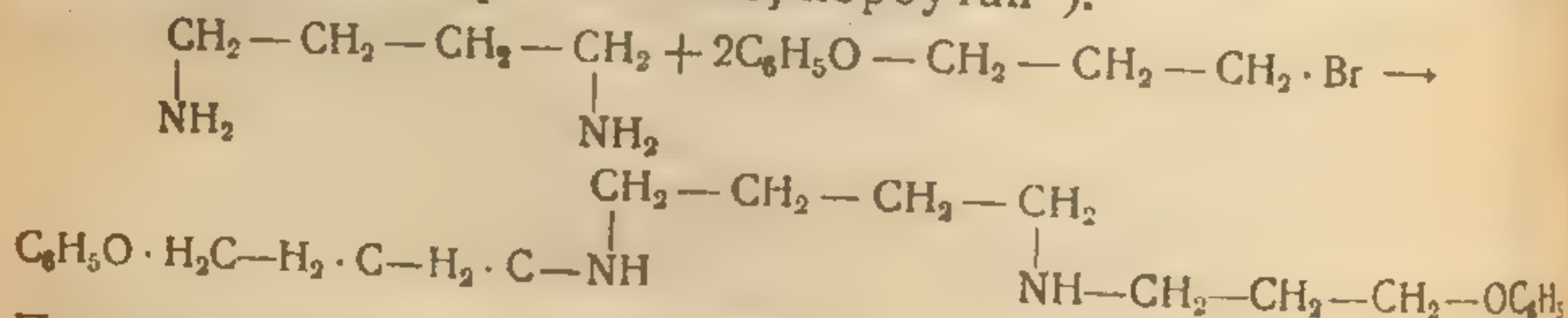
который затем, при отщеплении двух частиц фталевой кислоты, переходит в спермин:



Тетраметилендиамин может быть получен следующим образом:



2. α , β -диаминобутан с γ -феноксипропилбромидом образуют α , β -бис[γ -феноксипропиламино]-норбутан²⁾:



При нагревании этого продукта с аммиаком возникает спермин и 2 частицы фенола.

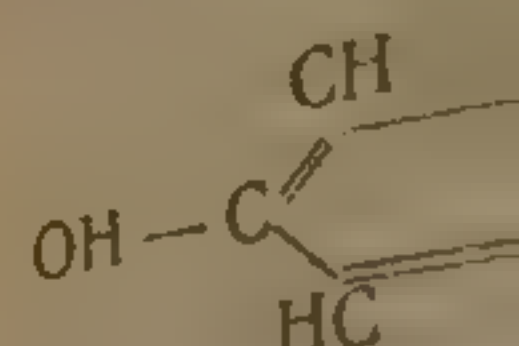
Тироксин.

Из щитовидных желез свиньи Kendall'ем было изолировано вещество, содержащее 65% иода, и названное им тироксином; из 3000 кг железа им было получено 33 г тироксина. Строение, приписанное Kendall'ем³⁾ тироксину, оказалось неправильным, и истинное строение его было выяснено G. Barger'ом и Ch. Harington'ом⁴⁾. Применяв для извлечения тироксина вместо едкого натрия раствор барита, Harington мог получить более высокие выходы тироксина (1 г из 4 кг железа) благодаря тому, что в виде соли бария тироксин не испытывал разрушения в процессе своего изолирования. Фирма The British Drug Houses приготовила Harington'у по его предписанию свыше сотни граммов чистого тироксина, которые и послужили для работ по выяснению строения тироксина.

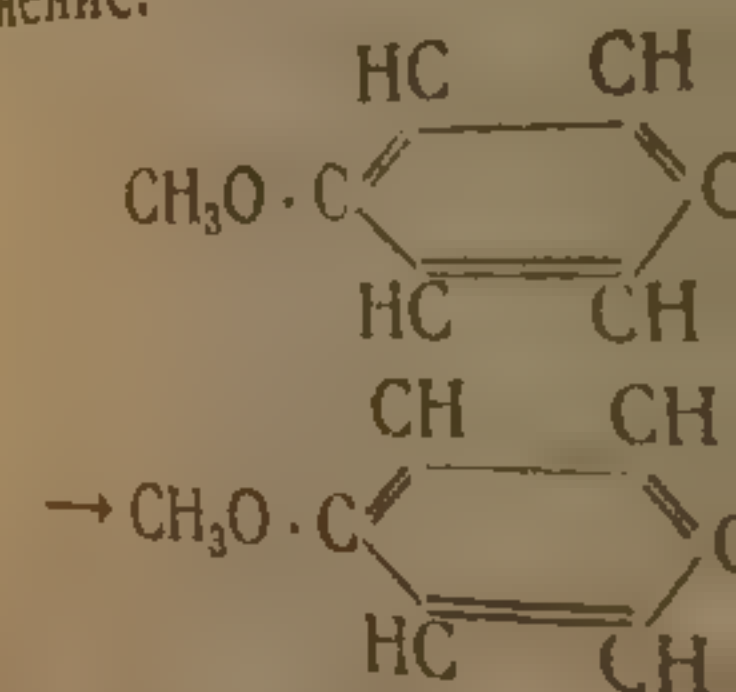
Для того, чтобы выявить природу тироксина, надлежало его прежде всего освободить от иода. Дезиодирование легко осуществляется, если щелочный раствор тироксина подвергнуть

- ¹⁾ Wrede, Fanselow, Strack. Zeit. physiol. Chem., 163, 219.
- ²⁾ Dudley, Rosenheim и Starling. Biochem. Journ., 20, 1082 (1926).
- ³⁾ Kendall. Journ. biol. Chem., 20, 501 (1915); 39, 125 (1919); Ch. Harington. Biochem. Journ., 20, 293 (1926).
- ⁴⁾ G. Barger. Bull. Soc. Chem. 47, 48. № 11 (1930), Conference; G. Barger. Some Applications of organic Chemistry to Biology and Medicine, 1930. Zeit. physiol. Chem., 201, 142 (1931) (синтез тиронамина); Kendall. Thyroxine.

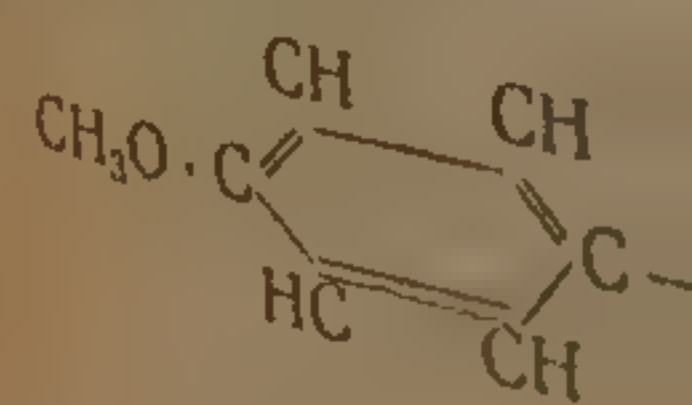
в обработке коллоидным па...
...отщепление иода ш...
...продукт, котор...
...кристаллическом вид...
...формулу $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$
...тиронина выв...
...анализу в нем должно на...
...цепь; 2) в нем и...
...два атома кислор...
...кислоты; 4) один атом кис...
...положитель...
...гидрохинон и...
...сцепления



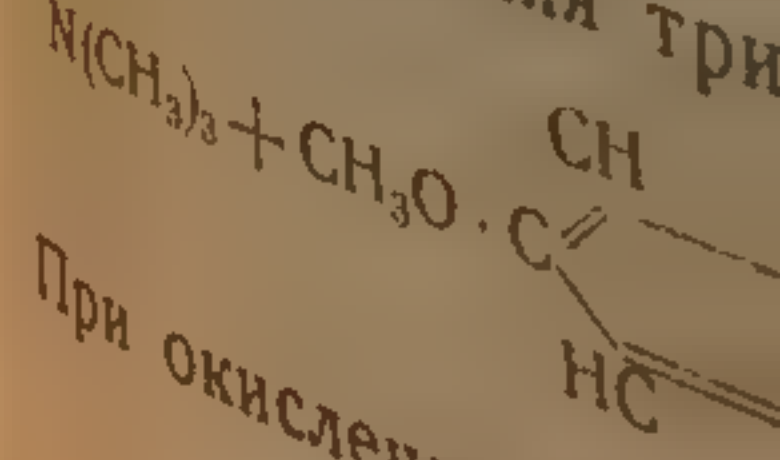
При взаимодействии параб...
...паракрезола (реакция Ullm...
...и при высокой темп...
...соединение:



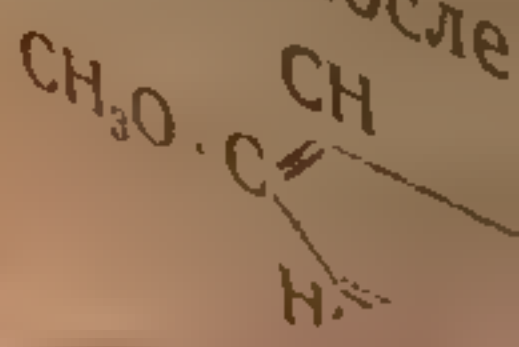
Если тиронин подверг...
...в тиронине фено...
...реакцией Ullmar...
...соединение:



Этот бетани тиронина...
...разлагается, выделяя три

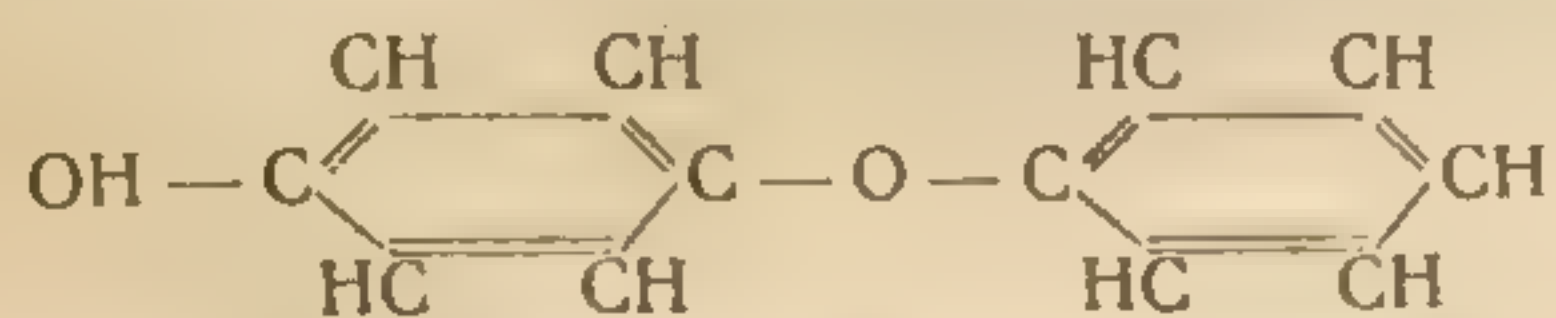


При окислении после

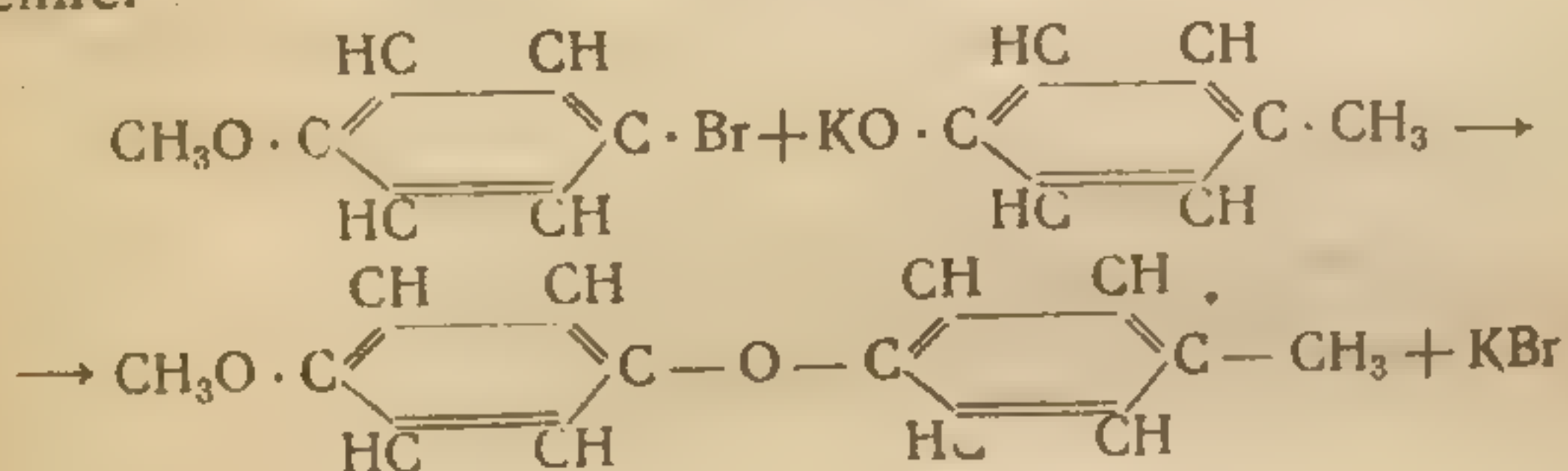


обработке коллоидным палладием в атмосфере водорода; происходит отщепление иода щелочью с образованием NaJ, и дезиодированный продукт, который был назван тироном, был получен в кристаллическом виде. Он имел состав $C_{15}H_{15}NO_4$. Тироксин имеет формулу $C_{15}H_{11}O_4NJ_4$ (т. пл. 250°).

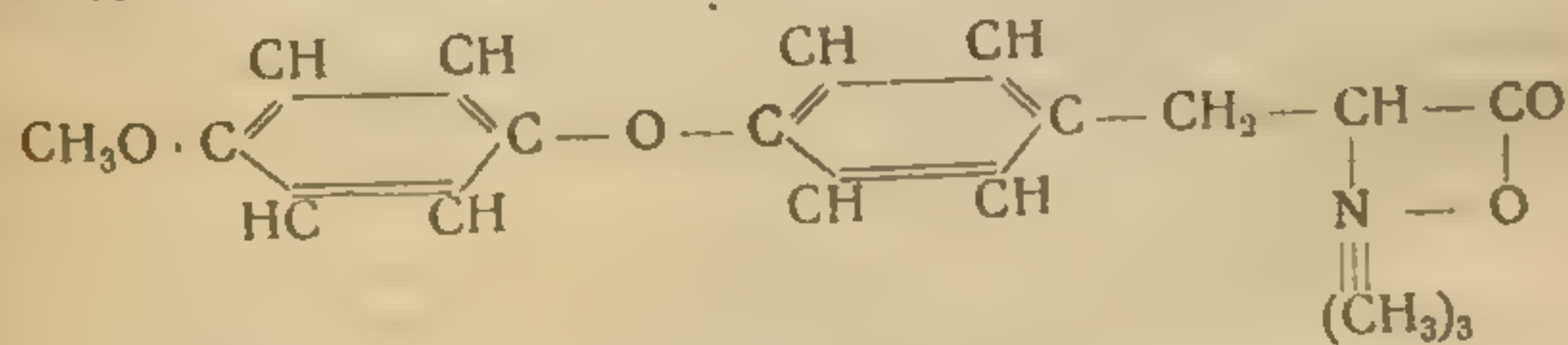
Строение тиронина выясняется из следующих данных: 1) по анализу в нем должно находиться два бензольных кольца и боковая цепь; 2) в нем имеется аминогруппа, определяемая по Слайку; 3) два атома кислорода принадлежат карбоксилу α -аминокислоты; 4) один атом кислорода принадлежит фенолу (Милоновая реакция положительна); 5) характер 4-го атома кислорода выявляется посредством плавки с NaHO. При плавке с NaHO образуются гидрохинон и параоксибензойная кислота, что говорит в пользу сцепления двух бензольных колец в виде фенолоэфира:



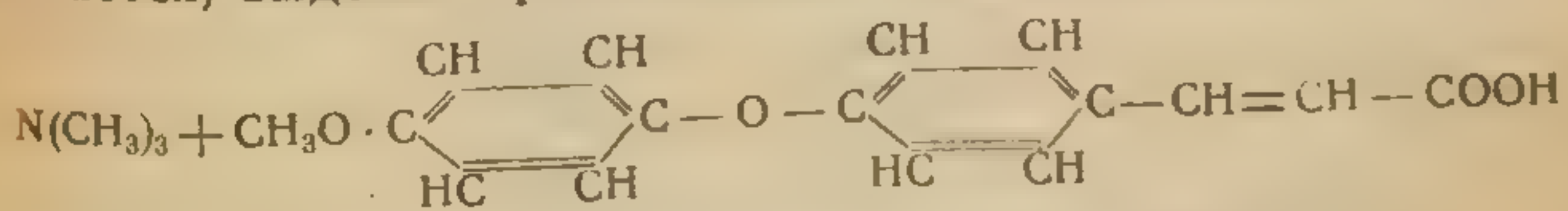
При взаимодействии параброманизола с калиевым производным паракрезола (реакция Ullmann'a) в присутствии металлической меди и при высокой температуре образуется подобного рода соединение:



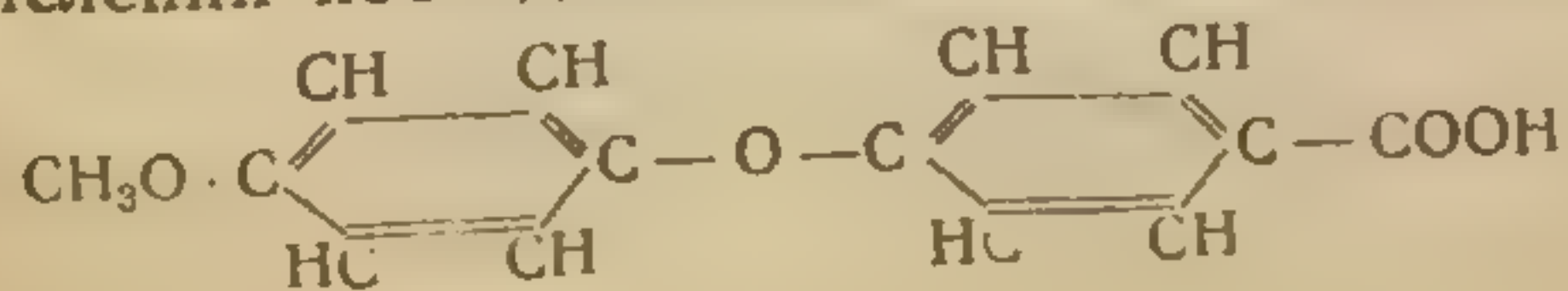
Если тиронин подвергнуть бетаинированию, то в случае нахождения в тиронине фенолоэфирного комплекса, предусматриваемого реакцией Ullmann'a, должно образоваться следующее соединение:



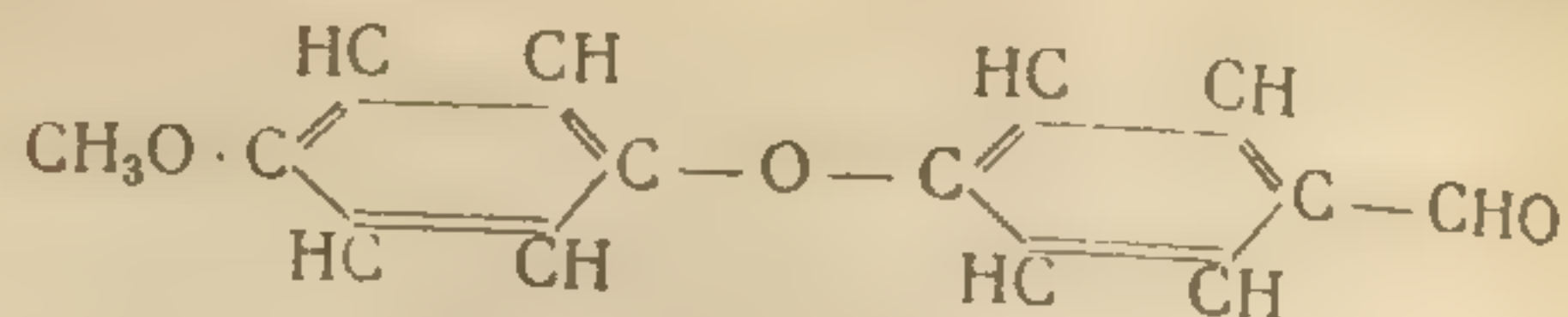
Этот бетаин тиронина при кипячении с раствором едкого кали разлагается, выделяя триметиламин и непредельную кислоту.



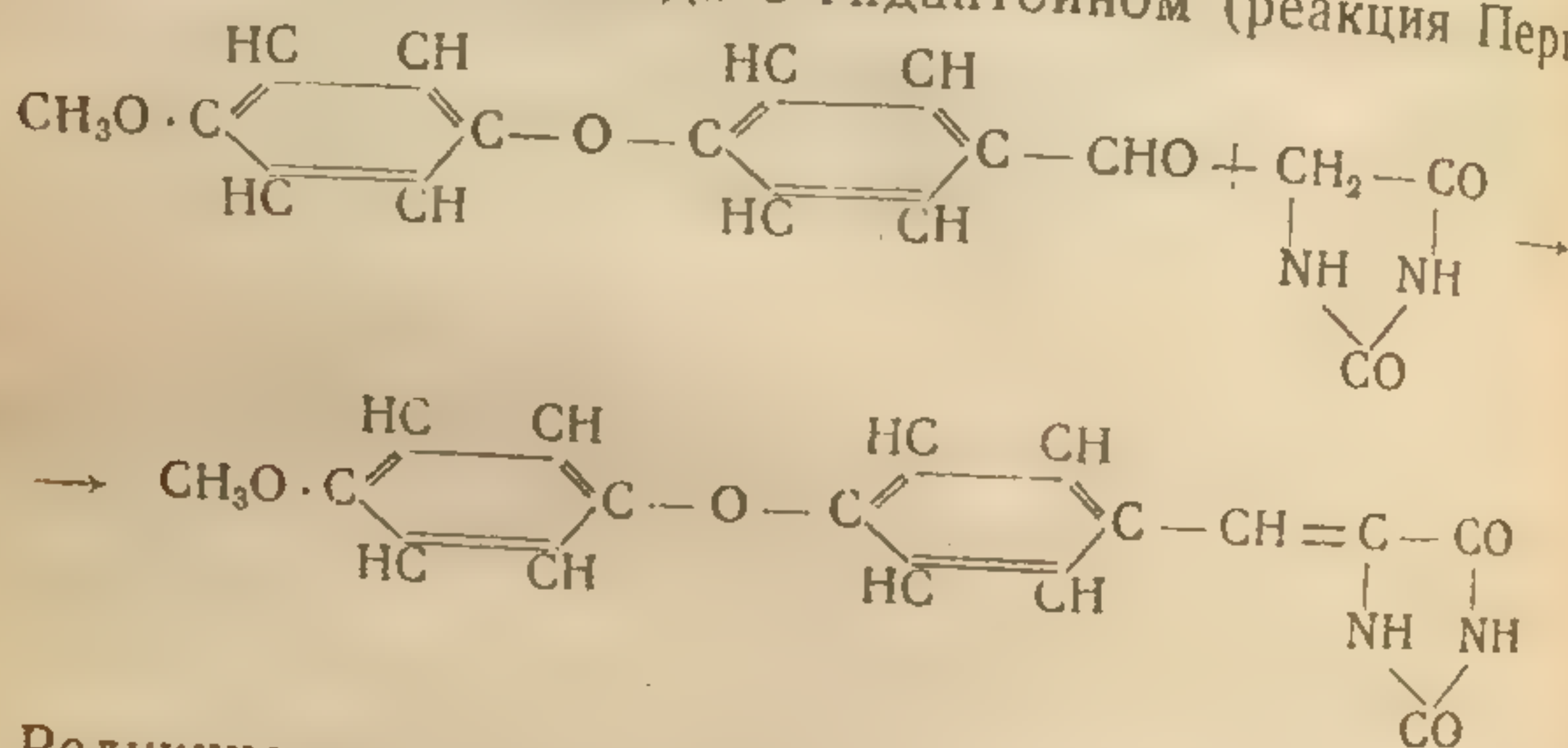
При окислении последней перманганатом образуется:



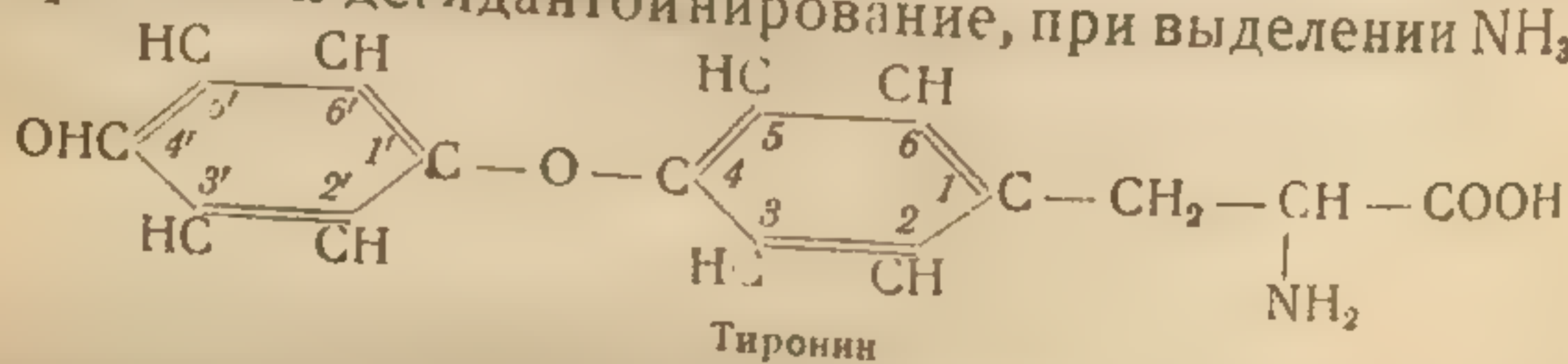
- Синтез тиронина был произведен следующим образом:
1. Конденсация параброманизола с крезолатом калия (реакция Ullmann'a).
 2. Окисление синтетического фенолоэфира в кислоту.
 3. Восстановление кислоты с HCN и Al в альдегид (по Гаттерману)



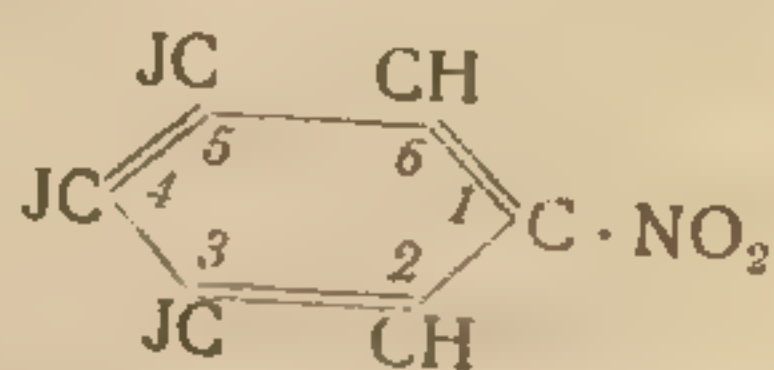
4. Конденсация альдегида с гидантоином (реакция Перкина):



5. Редукция посредством HJ и P; она влечет за собою этметоксилирование и дегидантоинирование, при выделении NH₃ и CO₂:

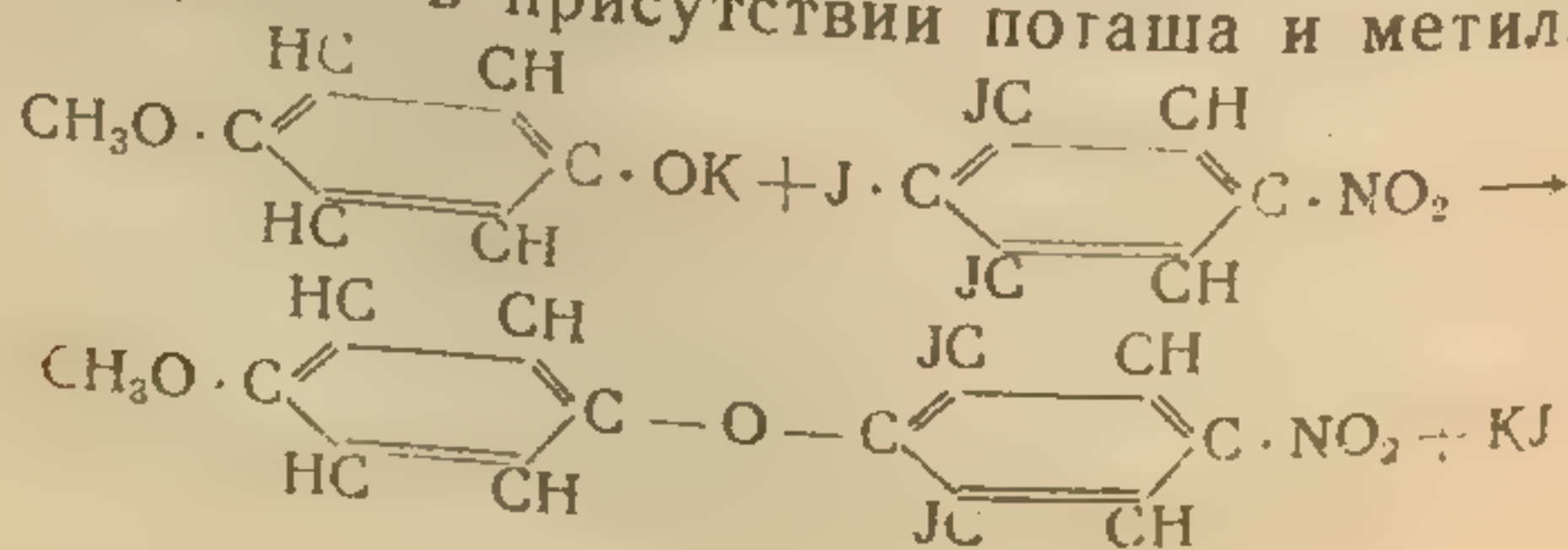


Иодирование тиронина однако встретило такие затруднения, что пришлось переконструировать весь синтез, ибо при непосредственном иодировании тиронина он воспринимает только два атома иода в положении 3' и 5' в левом бензольном кольце. Для введения иода в правое бензольное кольцо нужно взять при Ульмановском синтезе готовое иодопроизводное, а именно, 3, 4, 5-трииодонитробензол:



Синтез тироксина проходит следующие стадии:

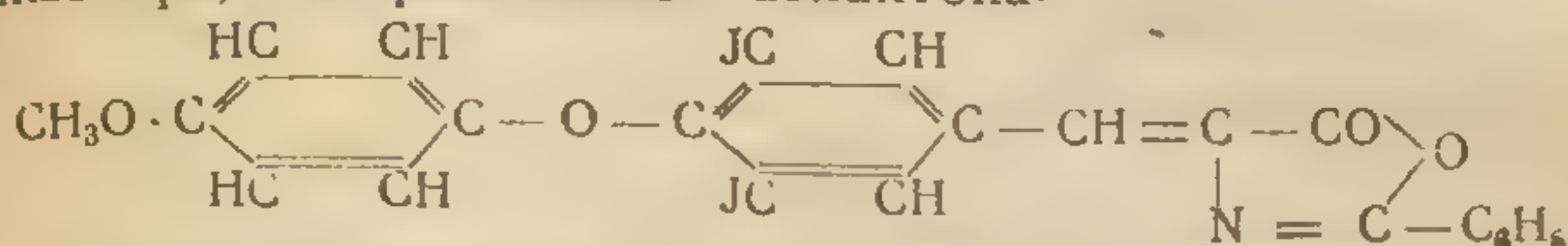
- 1) Конденсация 3,4,5-трииодонитробензола с метоксигидрохинонкалием при 87° в присутствии погаша и метилэтилкетона:



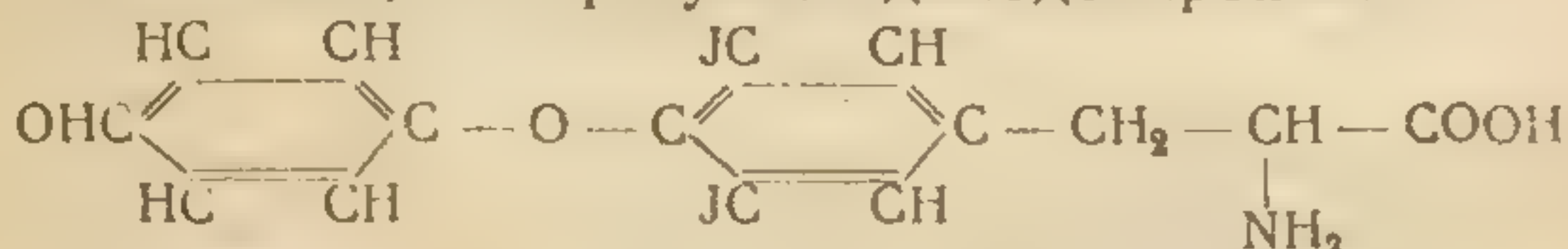
Образование боков
образом:
2) Редукция нитро
3) Диазотировани
4) Превращение
— N=N Cl → —
5) Омыление нит
6) Восстановлен
7) Конденсация а
Эрленмейера) с обра
CH₃O · C $\begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \quad \text{CH} \end{array}$ = C — CH₂ — CH — COOH
8) Кипячение азла
метоксил и бензоил,
ONC $\begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \quad \text{CH} \end{array}$ = C — CH₂ — CH — COOH
9) Динодтиронин
тина) при действии
образуется NJ₃, обна
10) В результате
3,5-диод-4[3', 5'-ди
совая кислота), кото
и левый антиподы.
формильное произ
ламинол; продукты
по растворимости. I
получают α и l-дино
рованию. l-тироксин
В щитовидной железе
тать, что на каждой
достигает 50%, то п
по отношению к ис
около 0,1%¹⁾.
Тироксин в 100
щитовидной железы.
ных процессов в орг
кринического ожире
например в «элитира
и другие иодсодерж
Перв
Все разработанны
получения отдельн
1) Вместо 3, 5-дино
и 3,5-диод-4[4'-эток
енин. А. Б. Большухи
1970 (1931).

Образование боковой цепи затем совершается следующим образом:

- 2) Редукция нитрогруппы в аминогруппу: $-\text{NO}_2$ в NH_2 .
- 3) Диазотирование аминогруппы: $-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$.
- 4) Превращение диазогруппы в нитрил: $-\text{N}=\text{N} \cdot \text{OH} \rightarrow -\text{N}=\text{N}-\text{Cl} \rightarrow -\text{N}=\text{N}-\text{CN} \rightarrow -\text{CN}$ (реакция Зандмейера).
- 5) Омыление нитрила в карбоксил: $-\text{CN}$ в $-\text{COOH}$.
- 6) Восстановление кислоты в альдегид (или редукция цианида с SnCl_2 по Stephen'y): $-\text{COOH}$ в $-\text{CHO}$.
- 7) Конденсация альдегида с гиппуровой кислотой (реакция Эрленмейера) с образованием азлактона:



- 8) Кипячение азлактона с HJ и фосфором; при этом удаляются метоксил и бензоил, и образуется диодотиронин:



- 9) Диодотиронин иодируется до тетраидотиронина (тироксина) при действии на него иода в присутствии NH_3 , при чем образуется NJ_3 , обнаруживающий сильно иодирующее действие.

10) В результате синтеза получается рацемический тироксин (β -3,5-диод-4-[3', 5'-диод-4'-окси-фенокси]-фенил- α -аминопропионовая кислота), который должен быть еще разложен на правый и левый антиподы. Целесообразнее диодотиронин превратить в формильное производное и комбинировать с *d* и *l* фенилэтиламином; продукты комбинирования отличаются между собою по растворимости. После разделения их отщепляют формил и получают *a* и *l*-диидотиронины, которые затем подвергают иодированию. *l*-тироксин в 2—3 раза активнее, чем *d*-тироксин. В щитовидной железе *l*-тироксин связан с пептидами. Если считать, что на каждой из указанных выше стадий выход продукта достигает 50%, то при наличии 10 стадий, окончательный выход по отношению к исходным веществам может составить лишь около 0,1%¹⁾.

Тироксин в 100 раз активнее, чем препараты высушенной щитовидной железы. Он применяется для усиления окислительных процессов в организме, в особенности для устранения эндокринического ожирения. В препаратах сухой щитовидной железы, например в „элитирани“, повидимому, кроме тироксина находятся и другие иодсодержащие гормоны.

Первичные синтезы аминокислот.

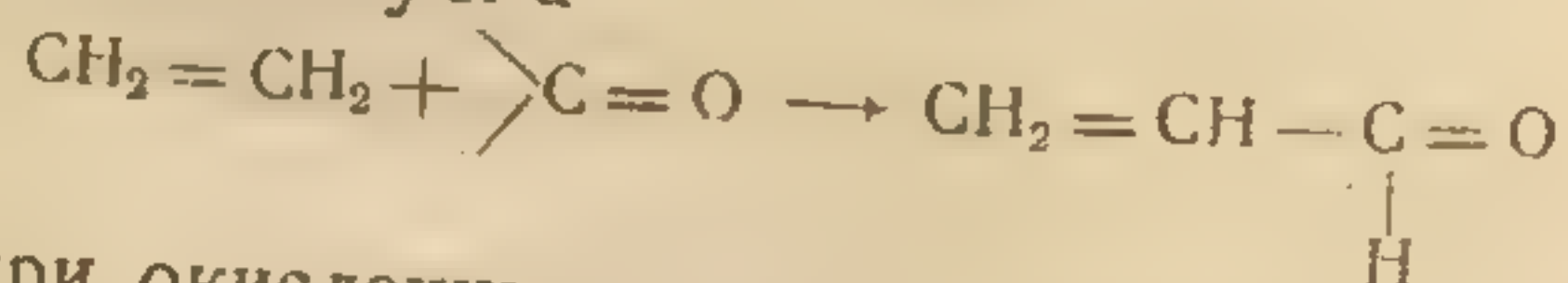
Все разработанные до сего времени способы синтетического получения отдельных аминокислот являются недостаточно

¹⁾ Вместо 3, 5-диод-4-[4'-метоксифенокси]-нитробензола был с успехом применен 3,5-диод-4-[4'-этоксифенокси]-нитробензол и 3, 5-диод-4-[4'-этоксифенокси]-анилин. А. Большухин. К синтезу тироксина. Журнал Общей Химии, 1 [63] 1070 (1931).

совершенными для того, чтобы сделать аминокислоты широкодоступными для массового изготовления. Только обладая методами получения неограниченного количества весьма дешевых синтетических аминокислот, можно иметь в перспективе получение синтетического белка. Имея в виду, что растительные организмы строят протеины, следовательно, и аминокислоты, из свободных химических элементов или из простейших элементарных соединений, как то CO_2 , H_2O , NH_3 и т. п., следует предполагать, что первичные, элементарные синтезы аминокислот не только осуществимы вообще, но и наиболее эффективны; они намечают те новые пути, по которым пойдет дальнейшая разработка методов получения аминокислот.

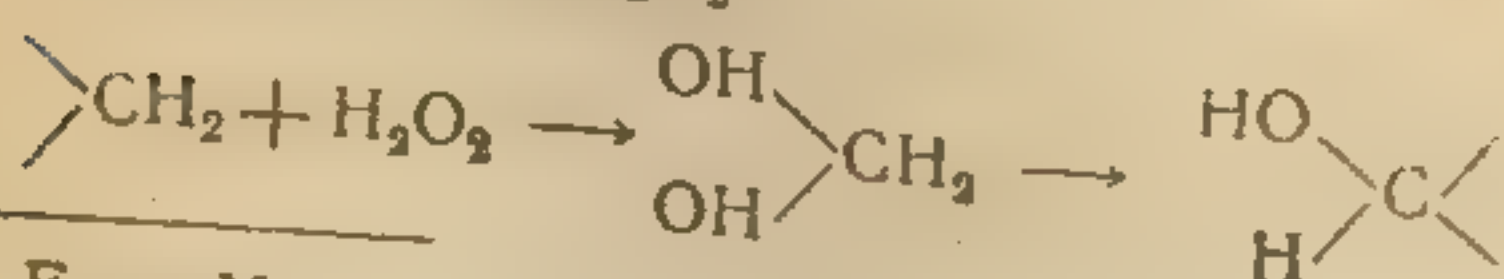
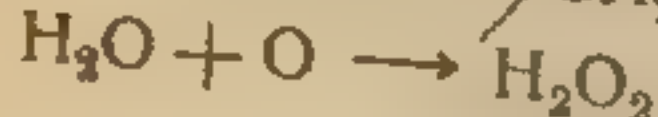
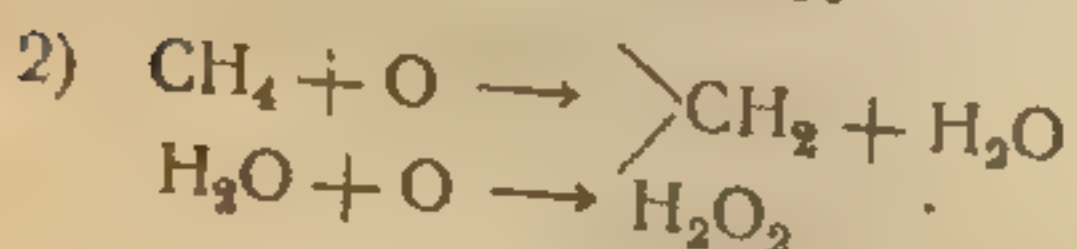
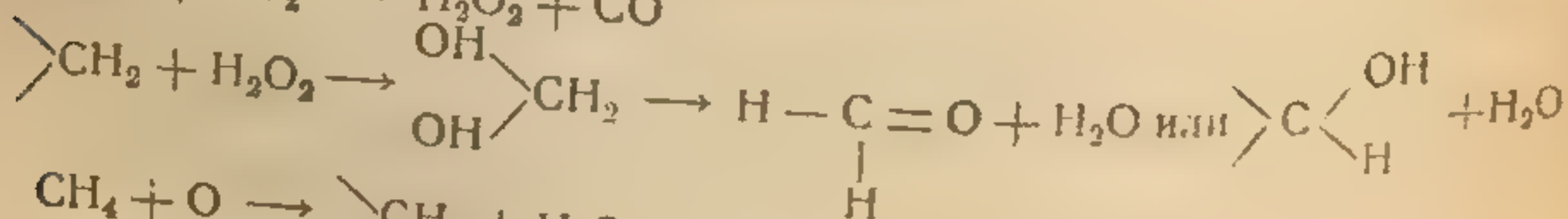
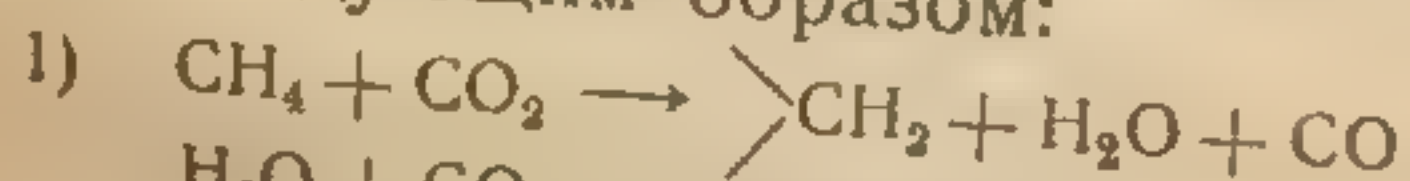
В пояснение прилагаемой схемы первичного синтеза аминокислот, а также попутного синтеза многих органических кислот, нужно указать, что центральное значение имеет акролеин, дающий возможность образования целого ряда аминокислот, а также гомологи акролеина; для получения доступного акролеина однако необходимо преодолеть существенное препятствие, состоящее в овладении реакцией взаимодействия между этиленом и окисью углерода; эта реакция открыта Е. von Meyer'ом¹⁾ в 1874 году, но ближайшему изучению и улучшению выхода не была подвергнута, и между тем она является как бы ключом к синтетическому получению большинства аминокислот.

Реакция Е. von Meyer'a



происходит при окислении этилена с весьма малым количеством кислорода. Она аналогична синтезу бензойного альдегида из бензола и окиси углерода (J. Holloway и N. Krase)²⁾. Эти реакции требуют специфических катализаторов и применения высоких давлений.

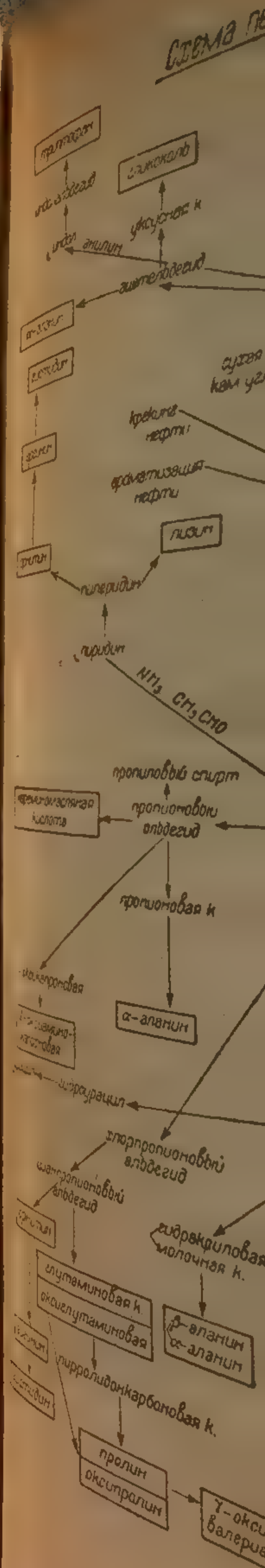
Другим примером образования альдегидов при окислении углеводородов служит реакция получения формальдегида из метана, при окислении его посредством CO_2 в присутствии Cu, Ag, Ni, Al, а также реакция окисления метана в формальдегид при помощи кислорода (Wheeler и Blare³⁾). Эти реакции идут, повидимому, следующим образом:



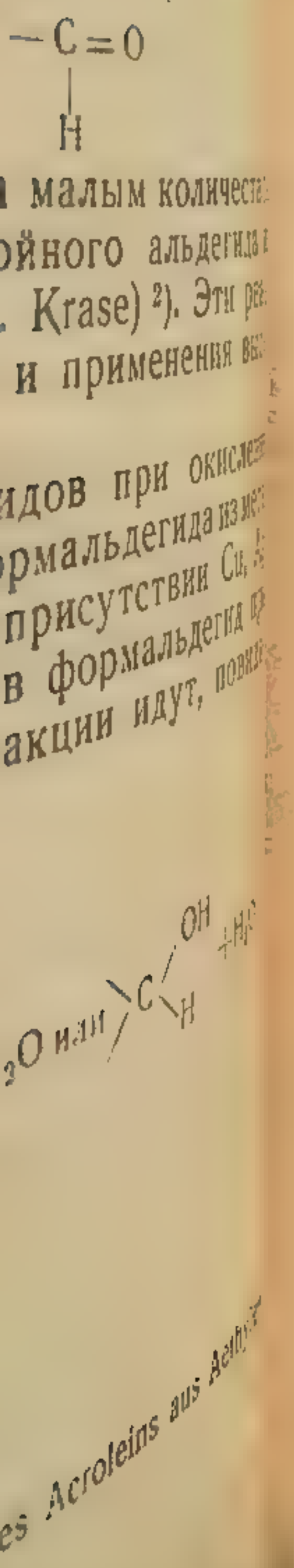
1) E. v. Meyer. Ueber eine neue Bildungsweise des Acroleins aus Aethylen. Journ. für praktische Chemie, 10, 113 (1874).

2) Ind. Eng. Chem. 25, 497 (1933).

3) Journ. Soc. Chem. Ind., 42, 81 (1923).

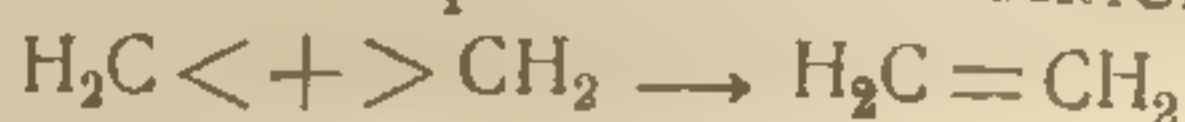


...ма давая возможность
...дешевых методов
...активные получаемые
...кислоты, из свинца
...йших элементов
...едует предполагать
...нокислот не токсичны;
...тивны; они наме-
...чая разработка мето-
...ного синтеза амин-
...органических кисло-
...имеет акролеин, диа-
...аминокислот, а так-
...го акролеина одна-
...пятствие, состоя-
...у этиленом и окис-
...ом¹⁾ в 1874 году,
...не была подвергну-
...м к синтетическому

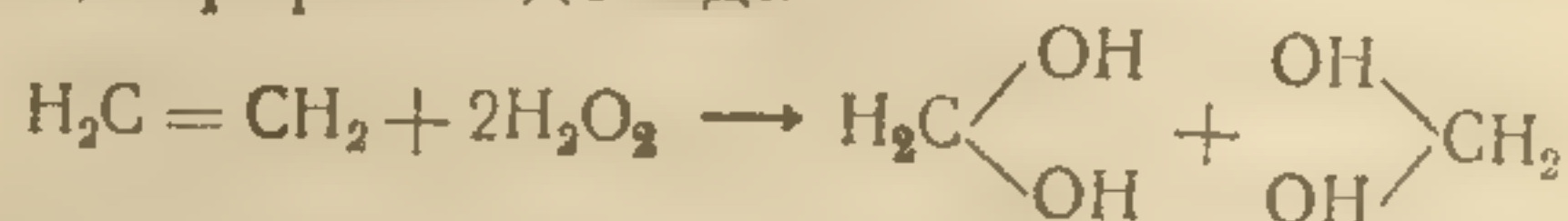


Хотя мимолетное существование свободного метилена не доказано¹⁾, оно тем не менее вероятно, имея в виду веро-

яние активной формы формальдегида $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ и цианистого водорода $\text{HN}=\text{C}$, содержащих двухвалентный углерод; при вышеуказанных реакциях окисления метана в формальдегид можно допустить промежуточное образование этилена:



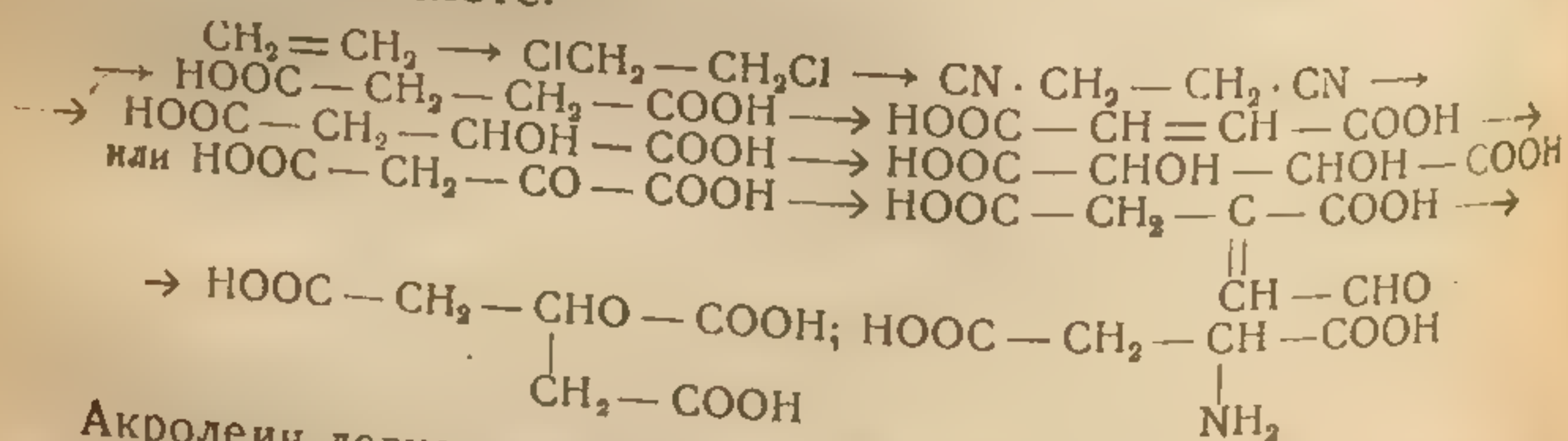
который затем под влиянием перекиси водорода распадается на две частицы формальдегида:



Ацетилен из метана служит источником, с одной стороны, ацетальдегида (реакция Кучерова), с другой стороны — непосредственно источником уксусной кислоты (реакция Дрейфуса).

Ацетальдегид превращается по способу Strecker'a в ала-нин. Метан окисляется в формальдегид, а последний посред-ством синтеза Strecker'a может быть превращен в гликоколь. Гликоколь получается также из уксусной кислоты по способу Kraut'a, через монохлоруксусную кислоту. При конденсации ацетилена с анилином получен индол, который затем через индоловый альдегид может быть превращен в триптофан (Maiba и Kotake).

Исходя от этилена, можно получить формальдегид и глико-коль, а через дихлорэтан и диметилендициан — янтарную ки-слоту, фумаровую, яблочную, виноградную, оксалил-уксусную и, вероятно, лимонную. От фумаровой легко перейти к аспа-рагиновой кислоте.



Акролеин легко окисляется в акриловую кислоту при помощи суспензии AgO по Claus'y²⁾. Акролеин с водородом при 160° переходит в пропионовый альдегид (Sabatier и Senderens³⁾). Про-пионовый альдегид при 100—145° редуцируется в пропиловый спирт (Maible⁴⁾). Акриловая кислота переходит в пропионовую кислоту.

¹⁾ Johnson и Ewering при разложении пропана, бутана и ацетона обна-ружили образование свободных радикалов метила и этила, имеющих время полужизни в $2 \cdot 10^{-8}$ секунды. Journ. Am. Chem. Soc., 19.

См также F. Paneth и W. Zautsch. Die Naturwissenschaften 18, 307 (1933).

²⁾ Ann. Spl 2, 123 (1862); Délepine et Bonnet, Compt. rend., 149, 39 (1903).

³⁾ Compt. rend., 137, 301 (1903).

⁴⁾ Bull. Soc. chim. Fr., (4) 15, 327 (1914)

Акролеин можн
KClO₃) и перевест
J. Neuberg¹⁾.
Из пропионовой
нин, из акрилов
α-аланин и β-аланин
ацинового альде
аминомасляну
серии.

Из акролеина
получил лизин. Ч
можно перейти с о
и оксиглутами
карбоновую кислот
к γ-оксисамин
роны, от цианпроп
тину, аргинину
акролеина через пр
тоду Strecker'a, а ми
дольное уплотнени
Наконец, конденса
можно приготовить
орнитин, аргини
еще другие аминок
буталанин и н
цин, из изоамилен

Так как доменн
вожорола путем ко
тетического аммиа
Fauser'a и др.), то
белковых веществ,
и воздуха, т. е. в ц
усмотрено возникн
теза, в частности —
кислот.

I. M
R. A. Gortner. O
E. Abderhalden
1923.
E. Abderhalden
E. Abderhalden
J. Mitchell and
New-York, 1929.
S. Edibacher. D
Leipzig 1927.

E. Fischer. Unters
P. Thomas. Cours
B. C. Садников.
S. Hoppe Seyle
pathologisch chemische

¹⁾ Biochem. Zeit., 2
²⁾ Chem. Zentbl., 18

Акролеин можно окислить в глицериновый альдегид (OsO_4 и KClO_3) и перевести в глицерол или в глицероловую кислоту (J. Neuberg¹).

Из пропионовой кислоты, по Kraut'y, можно получить α -аланин, из акриловой — гидракриловую и молочную, а также α -аланин и β -аланин, и аминокриловую кислоту. Из глицеринового альдегида, по Strecker'y, можно получить диоксиаминомасляную кислоту, и из глицероловой кислоты — серин.

Из акролеина Sugawara²) через γ -аминобутироацеталь получил лизин. Через цианпропионовый альдегид от акролеина можно перейти, с одной стороны, к глутаминовой кислоте и оксиглутаминовой кислоте и далее через пирролидон-карбоновую кислоту к пролину и оксипролину и, наконец, к γ -оксиаминовалериановой кислоте; с другой стороны, от цианпропионового альдегида можно перейти к орнитину, аргинину и, по всей вероятности, к гистидину. Из акролеина через пропионовый альдегид можно получить, по методу Strecker'a, аминокормасляную кислоту, и через альдольное уплотнение γ -оксиаминокапроновую кислоту. Наконец, конденсацией акролеина с ацетальдегидом и аммиаком можно приготовить пиридин, а из него пиперидин и далее лизин, орнитин, аргинин, гистидин. Гомологи этилена могут дать еще другие аминокислоты. Из пропилена можно получить норбуталанин и норвалин; из бутилена — изовалин и лейцин, из изоамилена — изолейцин.

Так как доменный процесс может быть связан с получением водорода путем конверсии метана и с процессом получения синтетического аммиака из воздуха (способы Haber'a, Casale'a, Fauser'a и др.), то получение аминокислот, и следовательно, и белковых веществ, может быть осуществлено из доменных газов и воздуха, т. е. в центрах тяжелой индустрии может быть предусмотрено возникновение фабрик первичного органического синтеза, в частности — синтетических органических кислот и аминокислот.

Литература.

1. Методы исследования аминокислот.

- R. A. Gortner. Outlines of biochemistry, New-York, 1929.
E. Abderhalden. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Aminosäuren 1923.
E. Abderhalden. Biochemisches Handlexicon, Aminosäuren.
E. Abderhalden. Lehrbuch der physiologischen Chemie, 1931.
J. Mitchell and H. Hamilton. The Biochemistry of the Aminoacids, New-York, 1929.
S. Edlbacher. Die Strukturchemie der Aminosäuren und Eiweißkörper, Leipzig 1927.
E. Fischer. Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine, 1923.
P. Thomas. Cours de chimie biologique, I и II, 1929.
B. C. Садиков. Химия жизни, II.
S. Hoppe Seyler, und H. Thierfelder. Handbuch der physiologisch und pathologisch chemischen Analyse, 1924.

¹) Biochem. Zeit., 221, 492 (1930).

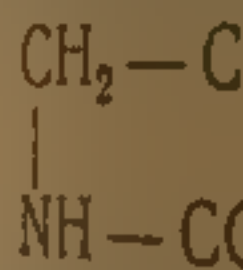
²) Chem. Zentbl., II, 1852 (1925).

- Allens. Commercial organic analysis; Vol. 1—9. Ed. by C. A. Mitchell, London 1932.
- L. Rosenthaler. Nachweis organischer Verbindungen.
- J. Peters и D. Van-Slyke. Quantitative Clinical Chemistry Methods, 1932.
- Meyer-Bodansky. Laboratory Manual of Physiological Chemistry, 1931.
- S. Cole. Practical Physiological Chemistry, 1926.
- C. Morrow. Biochemical Laboratory Methods, 1927.
- O. Folin. Manual of Biological Chemistry, 1926.

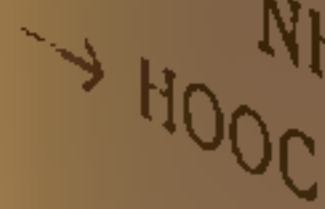
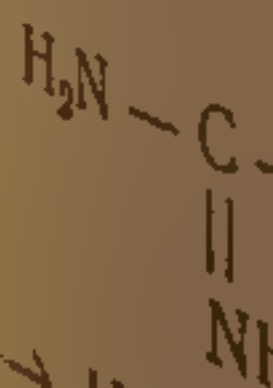
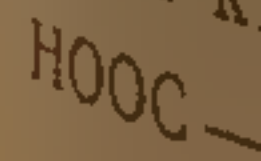
2. Синтезы аминокислот.

- K. H. Slotta. Grundriss der modernen Arzneistoff-Synthese, Stuttgart, 1931.
- S. Fränkel. Die Arzneimittel-Synthese, Berlin, 1927.
- E. Waser. Synthese der organischen Arzneimittel, Stuttgart, 1928.
- E. Fourneau. Heilmittel der organischen Chemie und ihre Herstellung, 1927.
- C. Friedländer. Fortschritte der Teerfabrikation und verwandter Industrien, 1888—1926.
- Houben—Weyl. Methoden der organischen Chemie, I, II, III, IV.
- Kamm. Qualitative Organic Analysis, New York, 1923.
- Organic Syntheses an annual publication of satisfactory methods for the preparation of organic chemicals.
- R. Adams, W. Carothers, H. Clark, J. Conant, H. Gilman, O. Kamm, G. Marwel, C. Noller, J. Whitmor, C. Allen. Volume I—XI. Синтезы органических препаратов. Госхимтехиздат, 1932.
- Г. Л. Стадников. Исследования в области amino-имино- и нитрило-кислот, 1910.

Пептиды
пления белко
собой отдель
терионов), пр
несколькох п
образоваться
гиппуровая ки
NH—CO—, н
дрозиде она д
коль; другим
а иного рода



Точно так
женное Wielan
вещества, най
жабы; буфо-то
риларгинин. П
при дальнейш
кислота, аргин
субериновая к

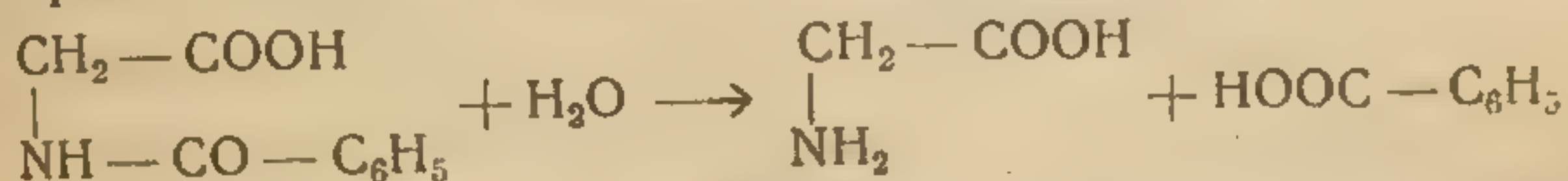


Наиболее д
вещества как
ри более или
лении белка.
аминокислот к
терионы

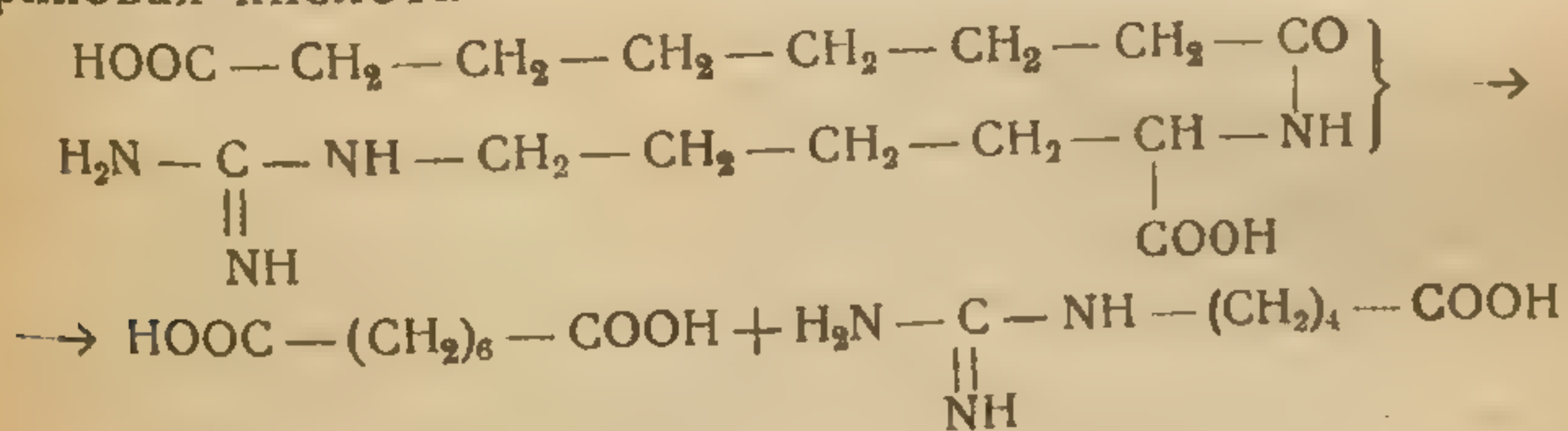
ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА.

1. Пептиды и их свойства.

Пептиды представляют собой продукты неполного расщепления белковых веществ. Пептиды являются сцеплениями между собою отдельных аминокислотных остатков или иминоцилов (цвиттерионов), при чем они характеризуются наличием одной или нескольких пептидных связей. При гидролизе пептида должны образоваться две или большее число аминокислот. Так, например, гиппуровая кислота, содержащая в своем строении группировку —NH—CO—, не может быть причислена к пептидам, ибо при гидролизе она дает только одну аминокислоту, а, именно, гликоколь; другим продуктом расщепления будет не аминокислота, а иного рода кислота — именно, бензойная

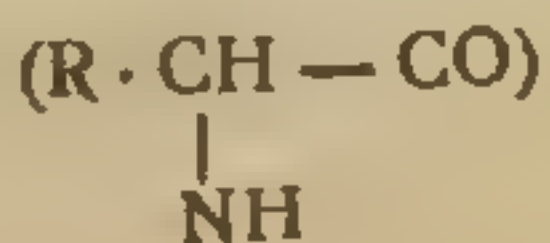


Точно так же нельзя назвать пептидом соединение, обнаруженное Wieland'ом и Allen'ом при расщеплении буфо-токсина, вещества, найденного в ядовитом секрете кожных желез жабы; буфо-токсин распадается на ацетил-буфоталейн и субериларгинин. Последний содержит группировку —NH—CO— ; но при дальнейшем гидролизе получается одна только аминокислота, аргинин; другим компонентом является безазотистая субериновая кислота



Связи в белковой молекуле.

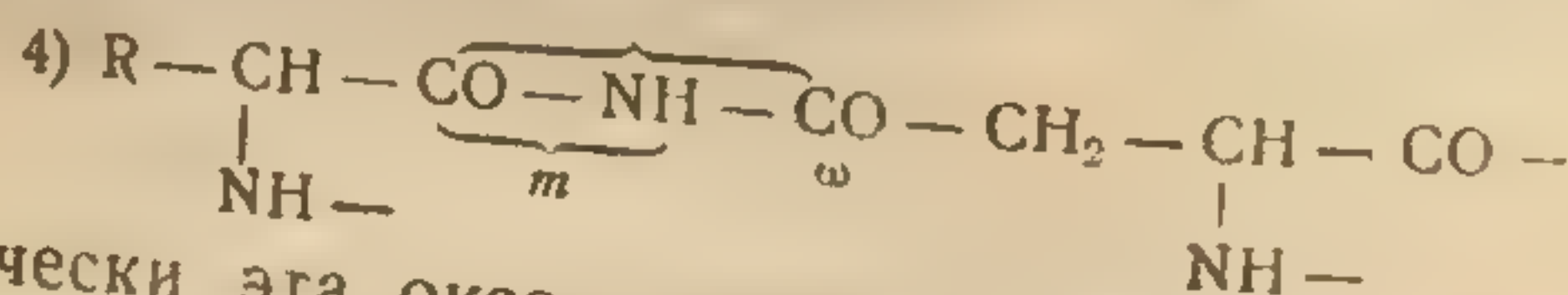
Наиболее достоверной химической характеристикой белкового вещества как такового является „образование“ аминокислот при более или менее продолжительном гидролитическом расщеплении белка. Но аминокислоты не входят в строение белка, аминокислот как таковых в молекуле белка нет: там находятся аминокислотные остатки — аминокислоты, или иминоамиды, цитраты типа



Эти последние в строении белка сцеплены между собою по свободным валентностям, при чем в образовавшемся строении участвуют либо одни иминоацилы — и в этом случае мы имеем циклическое, диоксопиперазиновое или полиоксоциклиновое строение, либо вместе с иминоацилами в строении находятся как конечные звенья аминокислоты или ацилоамины: в этом случае мы имеем алифатическое пептидное строение. Сцепление аминокислот было осуществлено Э. Фишером синтетически, при чем были получены сложные полипептидные цепи, в которых отдельные звенья, примыкая друг к другу, образовали так называемую пептидную связь, которую до последнего времени считали неизбежно предсуществующей в строении протеинов. Однако, затем появилось сомнение в реальности пептидной связи, и были высказаны аргументы в пользу вторичного происхождения пептидной связи, как одного из этапов гидролитического воздействия. Пептидная связь возникает, повидимому, посредством перегруппировки из иного рода строений. Мы можем различать различные модификации пептидной связи:

- 1)
$$\begin{array}{c} R - CH - \overline{CO - NH} - CH_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ NH - \qquad \qquad \qquad CO - \end{array}$$
 оксоиминная модификация
- 2)
$$\begin{array}{c} R - CH - \overline{C(OH) = N} - CH_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ NH - \qquad \qquad \qquad CO - \end{array}$$
 аз-энольная модификация
- 3)
$$\begin{array}{c} R - \overline{C = C(OH)} - NH - CH_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ NH - \qquad \qquad \qquad CO - \end{array}$$
 карб-энольная модификация

Вышеприведенные модификации пептидной связи относятся к группе аминокислотной связи, в отличие от другой, недавно выявленной группы амидопептидной связи, осуществляемой между амидогруппой амидокислотного остатка (*m*) и ω-карбоксилатом другой аминокислоты.



Теоретически эта оксо-имидо-оксо-модификация может преобразовываться в две оксо-аз-энольные формы 5) и 6)

- 5)
$$\begin{array}{c} R - CH - CO - N = C(OH) - CH_2 - CH - CO - \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ NH - \qquad \qquad \qquad NH - \end{array}$$
- 6)
$$\begin{array}{c} R - CH - C(OH) = N - CO - CH_2 - CH - CO - \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ NH - \qquad \qquad \qquad NH - \end{array}$$

и может, в соответствующие оксокарб-энольные 7) и 8) и в карб-энольную форму 9;

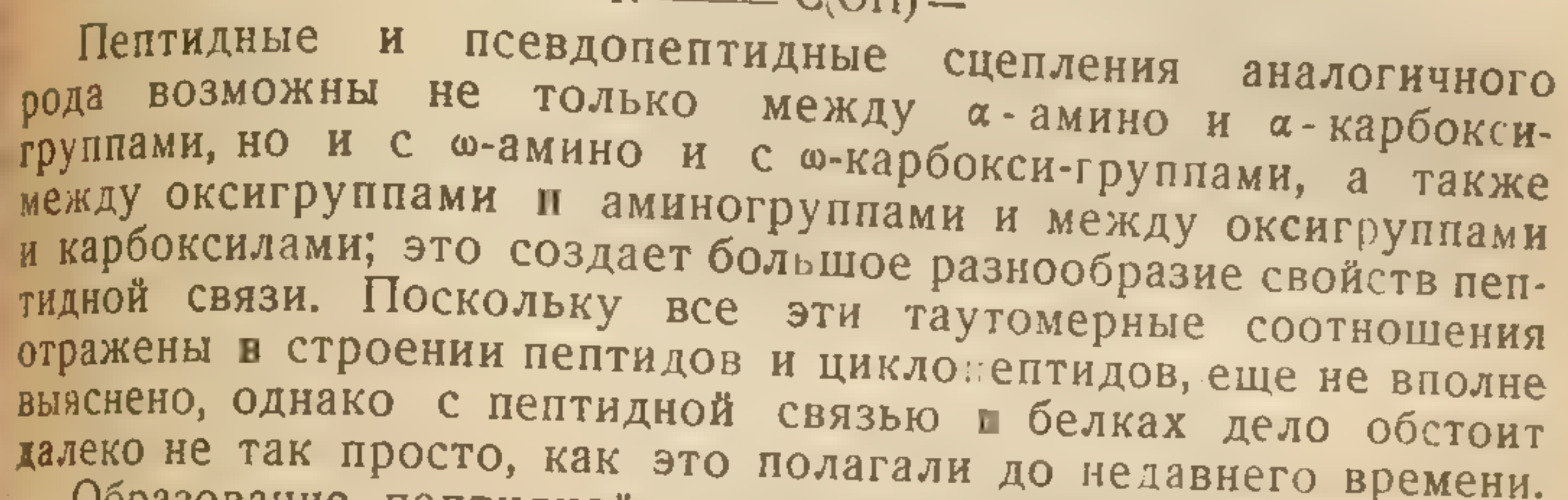
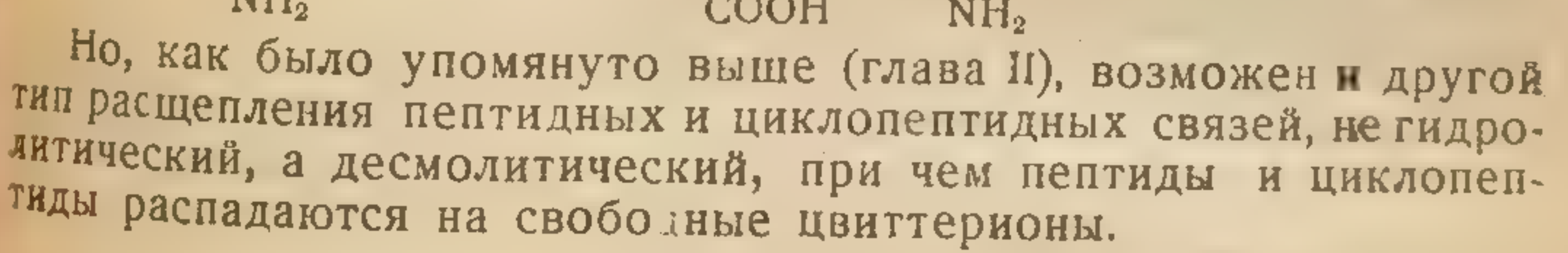
- 7)
$$\begin{array}{c} R - C = C(OH) - NH - CO - CH_2 - CH - CO - \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ NH - \qquad \qquad \qquad NH - \end{array}$$
- 8)
$$\begin{array}{c} R - CH - CO - NH - C(OH) = CH - CH - CO - \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ NH - \qquad \qquad \qquad NH - \end{array}$$
- 9)
$$\begin{array}{c} R - C = C(OH) - NH - C(OH) = CH - CH - CO - \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ NH - \qquad \qquad \qquad NH - \end{array}$$

10) ω -имино- α -оксо-связь. между ω -амино-группой аминокислоты и α -карбонил-группой другой кислоты, напр., при сцеплении лизина с лейцином в акропептидах (рис. 10);

11) ω -оксо- α -имино-связь между γ -карбоксилем глутаминовой кислоты и аминогруппой цистеина в глутатионе;

13) α-аз-ш-карбэнольная связь, таутомерная с ш-имино-α-оксо-связью;
14) псевдоуреидная связь в канаватинине, Н.Н. С.О.М.

15) ассоциативная (акропептидная) связь ■ акропептидах Фодора:
 — C(OH) — N —


$$\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{CH} - \text{C}(\text{OH}) = \text{N} - \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{R} \cdot \text{CH} - \text{C}(\text{OH})_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \\ \begin{array}{c} | \\ \text{NH}_2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} | \\ \text{COOH} \end{array} \qquad \begin{array}{c} | \\ \text{NH}_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} | \\ \text{COOH} \end{array} \\ \text{R} \cdot \text{CH} - \text{C}(\text{OH})_3 + \text{NH}_2 - \text{CH}_2 \longrightarrow \text{R} \cdot \text{CH} - \text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \\ \begin{array}{c} | \\ \text{NH}_2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} | \\ \text{COOH} \end{array} \qquad \begin{array}{c} | \\ \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$$


Пептиды суть сложные аминокислоты, содержащие в своем строении одну или несколько пептидных группировок и распадающиеся в зависимости от их числа на две или несколько α -аминокислот. Пептиды сами не являются α -аминокислотами; аминокислотная группа находится у них в положении более или менее отдаленном от карбоксила, но иминогруппа находится в β -положении.

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & - & \text{CO} & - & \text{NH} & - & \text{CH}_2 \\ | & & \gamma & & \beta & & | \\ \text{NH}_2 & & & & & & \text{COOH I} \end{array}$$
$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH}) = \text{N} - \text{CH}_2 & \text{и} & \text{CH} = \text{C}(\text{OH}) - \text{NH} - \text{CH}_2 \\ | & & | \\ \text{NH}_2 & & \text{NH}_2 \\ \text{II} & & \text{III} \\ & & | \\ & & \text{COOH} \end{array}$$

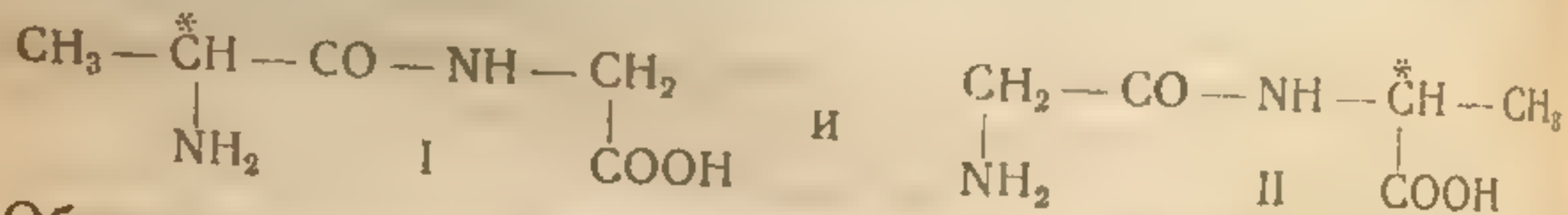
207

I форма (кетотформа) содержит оксогруппу в γ -положении имидо-группу в β -положении; II форма (энольная) в γ -положении имеет энольный гидроксил, и вовсе не имеет иминогруппы, но заключает третичный азот; III форма (аллоформа) в β -положении имеет имидо-группу, и в γ -положении энольный гидроксил.

Выше приведенный дипептид, глицил-глицин, распадается при гидролизе на две одноименных аминокислоты, а именно, на две частицы гликоколя.

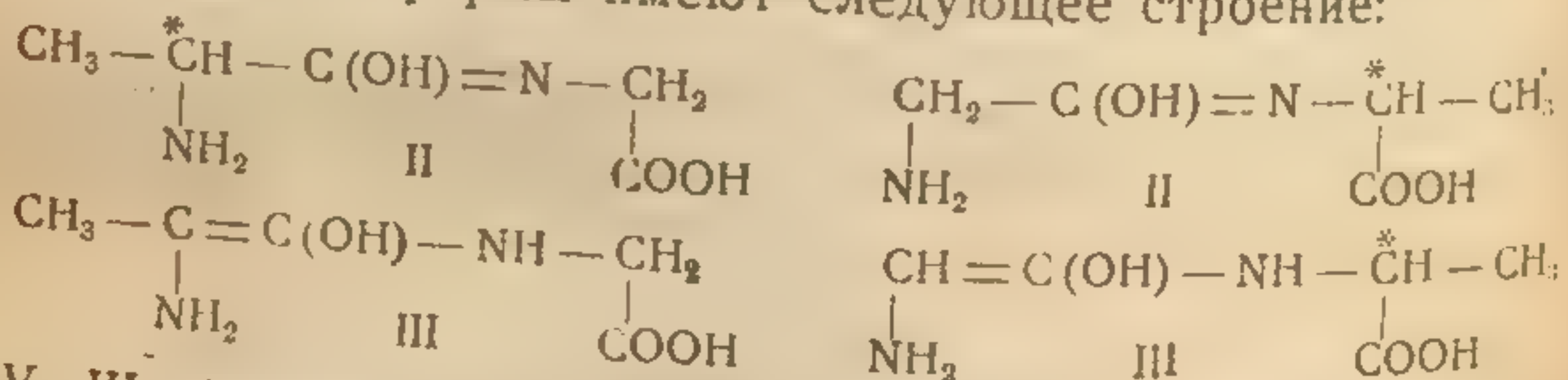
Но если возьмем дипептид, дающий при расщеплении две разноименных аминокислоты, то соотношения сильно осложняются в смысле появления новых форм изомерии. Из аланина и глицина можно, например, построить 2 различных дипептида: аланилглицин $\text{Aln}' \cdot \text{Gl}$ или (2) 1 и глицилаланин $\text{Gl}' \cdot \text{Aln}$ или (1') 2.

Первый можно рассматривать как гликоколь, замещенный остатком аланина (аланилом), второй как аланин, замещенный остатком гликоколя или глицина (глицилом). Оба они являются изомерами положения



Обоим им соответствуют все три вышеприведенные таутомерные формы. Но кроме того в виду появления асимметрического углерода у аланил-глицина в γ -положении, и у глицил-аланина в α -положении, каждому из изомеров соответствуют стерео-изомерные модификации, а именно, *d* и *l* формы и рацемат *dl* (мономер), не обладающий способностью вращать плоскость поляризации.

Таутомерные формы имеют следующее строение:

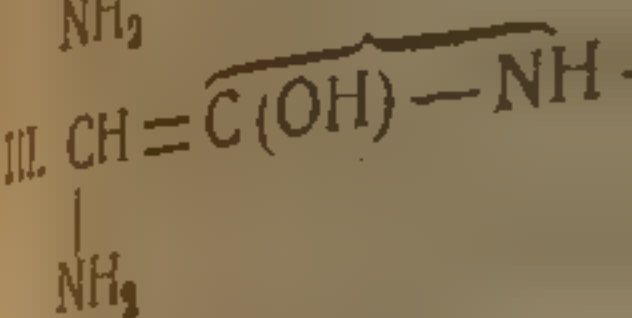
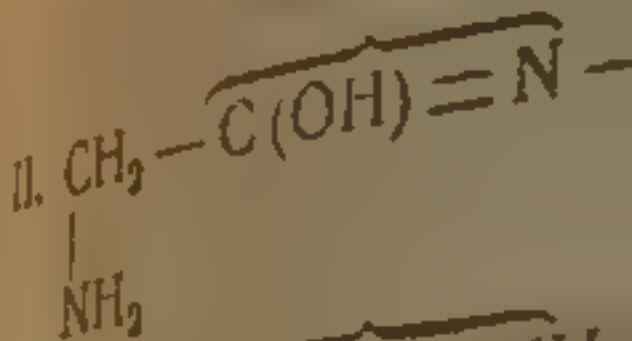
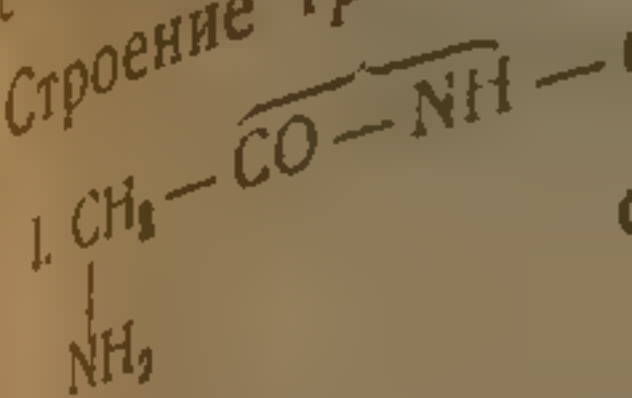


У III формы аланилглицина исчезает асимметрия углерода, тогда как она сохраняется у III формы глицилаланина. Для трипептидов, построенных в особенности из разноименных аминокислот, наблюдаются весьма значительные новые усложнения, ибо здесь появляются две пептидные группировки.

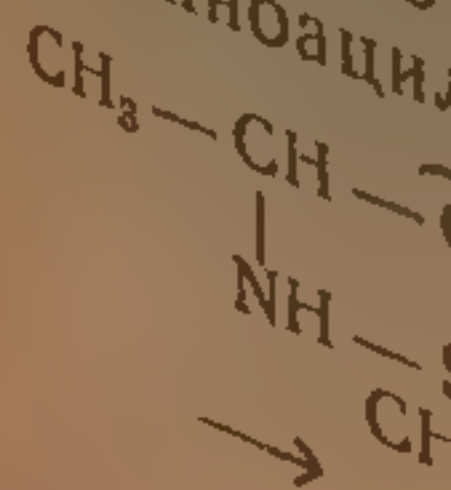
Возьмем аминокислотные компоненты: глицин, *d*-аланин и *l*-лейцин, имеющие номера 1, 2 и 7. Мы можем иметь 6 изомеров положения и трипептидных сочетаниях:

1. Глицил-*d*-аланил-*l*-лейцин, или (1' · 2' · 7) с $[\alpha]_{20}^D = -90^\circ$
2. *d*-аланил-глицил-*l*-лейцин, или (2' · 1' · 7) с $[\alpha]_{20}^D = -11^\circ$
3. *l*-лейцил-*d*-аланил-глицин, или (7' · 2' · 1) с $[\alpha]_{20}^D = -17^\circ$
4. *l*-лейцил-глицил-*d*-аланин, или (7' · 1' · 2) с $[\alpha]_{20}^D = +20^\circ$
5. глицил-*l*-лейцил-*d*-аланин, или (1' · 7' · 2) с $[\alpha]_{20}^D = -60^\circ$
6. *d*-аланил-*l*-лейцил-глицин, или (2 · 7' · 1) с $[\alpha]_{20}^D = -20^\circ$

Здесь приняты во
встречающиеся в
синтетичес
разноименных
число изомеров
Строение трипепти

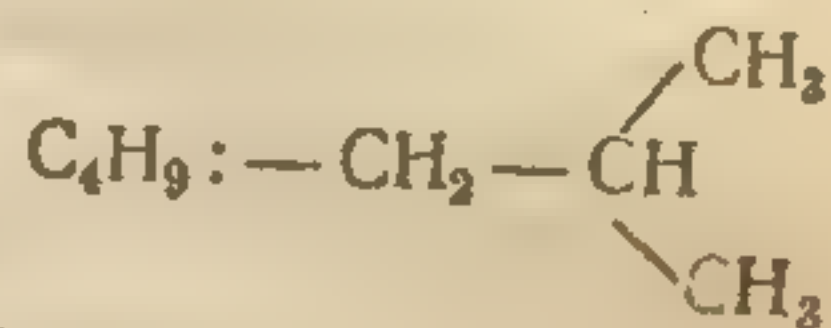
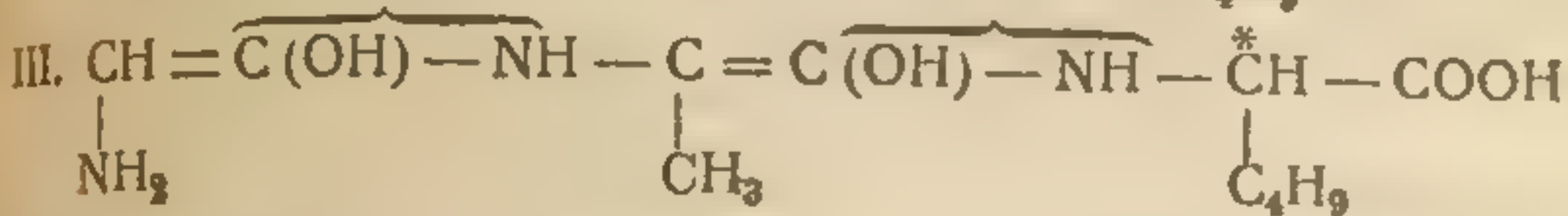
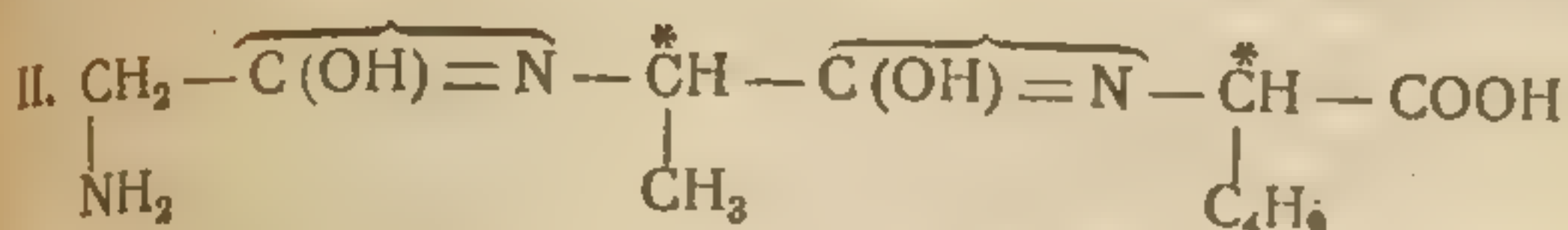
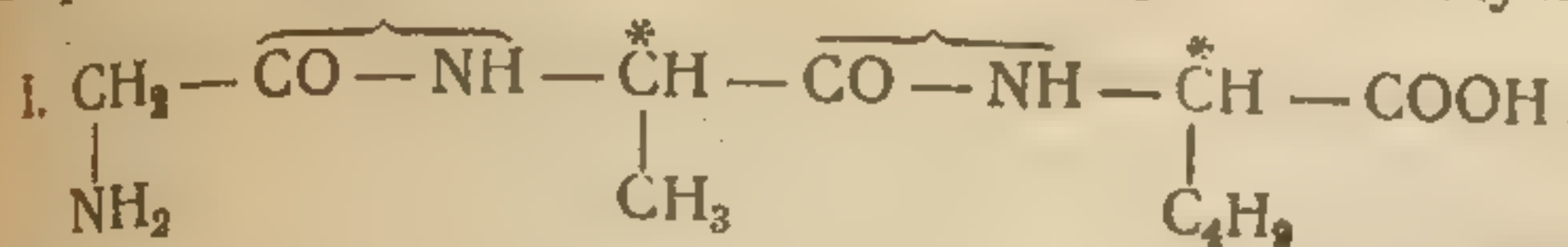


Кроме трех главн
мыслимы смешанные
оксомодификацию, дру
Трипептид является
группой в конце алиф
жению карбоксила—э
метрических центра д
Пептиды способны
гличных тем, какие
замещения является
связи и энольные ги
соединения пептидов
дианатом, с бензоило
пропионом, ацетилом
этоксиком, бромацила
β-нафталинсульфо-п
вания порядка распо
пептидной цепи. β-н
лисульфоглицилалани
β-нафталинсульфо-про
которая находится в н
группой, т. е. которая
стителе (аминоацила),
карбоксил полипепти
кислоту, замещенную
эцилом или аминоацил



Здесь приняты во внимание только натуральные аминокислоты *d*-аланин и *l*-лейцин; ненатуральные *l*-аланин и *d*-лейцин, не встречающиеся в продуктах расщепления белков, но получаемые синтетически, создали бы комбинирование не трех, а пяти разноименных компонентов и дали бы значительно большее число изомеров положения.

Строение трипептида (1'.2') 7 будет следующее:

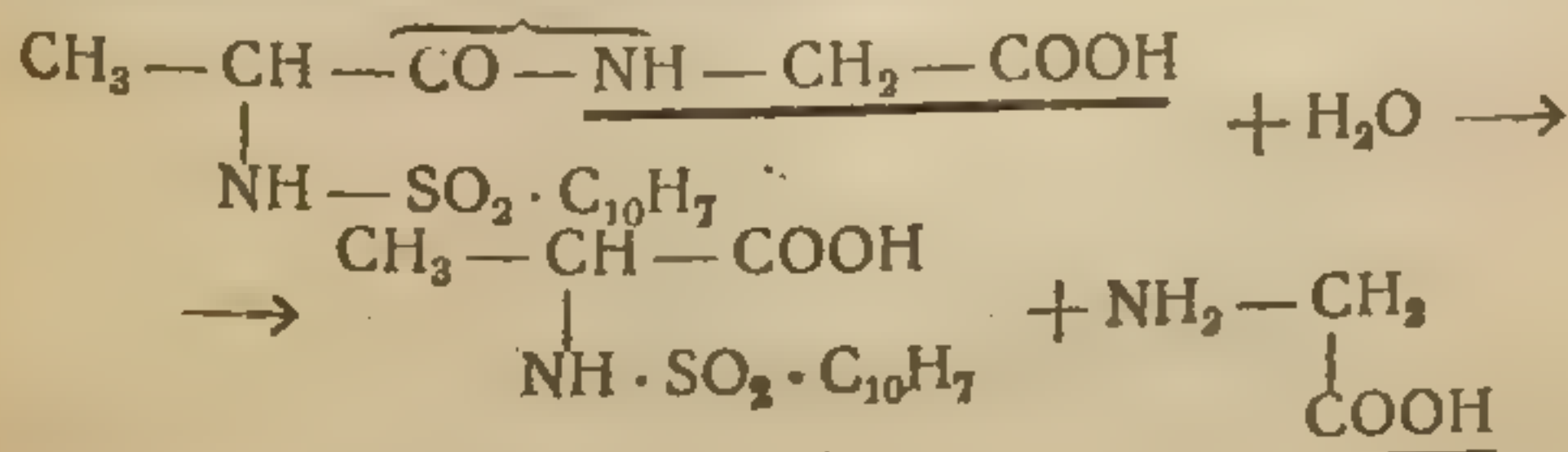


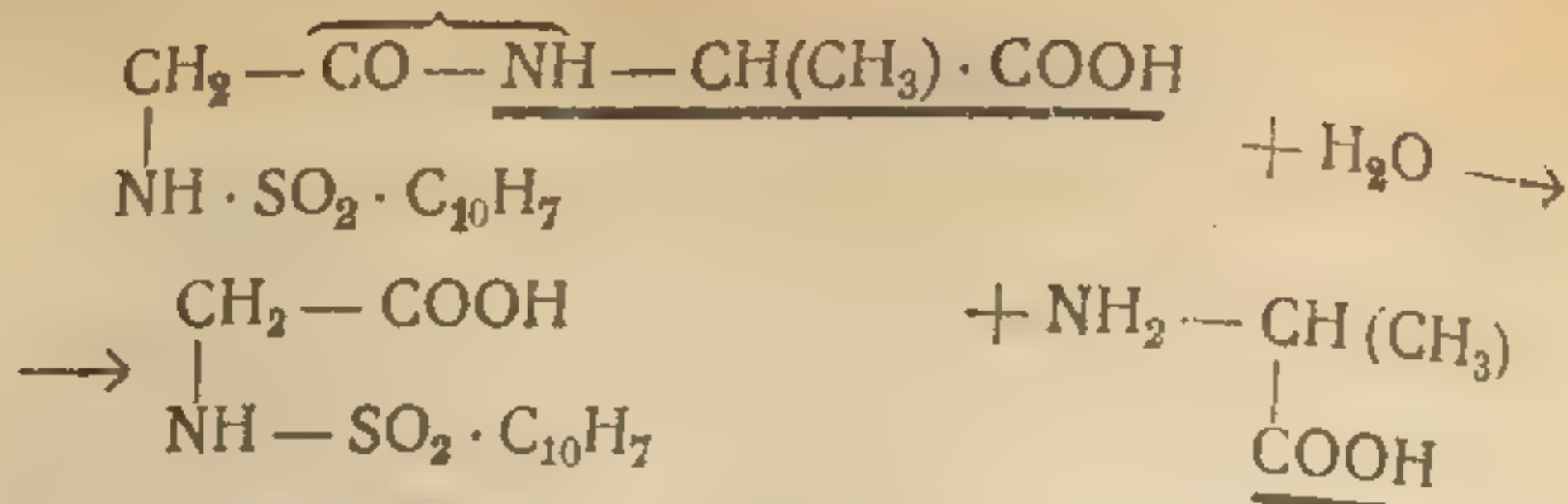
Кроме трех главных форм I, II и III в каждой из них мыслимы смешанные формы, где одна пептидная связь имеет оксомодификацию, другая энольную или аллоформу.

Трипептид является ди-имино-моно-амино-кислотой с аминогруппой в конце алифатической цепи, противоположном положению карбоксила—это ω -аминокислота содержащая два асимметрических центра для форм I и II и один для формы III.

Пептиды способны давать множество производных, аналогичных тем, какие получены с α -аминокислотами. Местами замещения является ω -аминогруппа, иминогруппы пептидной связи и энольные гидроксилы. В настоящее время известны соединения пептидов с фенил-изоцианатом, с α -нафтил-изоцианатом, с бензоилом, с β -нафталинсульфогруппой, метилом, пропионом, ацетилом, ди-и трихлорацетилом, фталилом, карбоэтоксилом, бромацилами и т. д.

β -нафталинсульфо-производные применяются для распознавания порядка расположения аминокислотных остатков в пептидной цепи. β -нафталинсульфоаланилглицин и β -нафталинсульфоглицилаланин дают при расщеплении только одно β -нафталинсульфо-производное, а, именно, с аминокислотой, которая находится в начале цепи и обладает свободной аминогруппой, т. е. которая находится в полипептиде в виде заместителя (аминоацила), тогда как аминокислота, сохраняющая карбоксил полипептида, представляет собою главную аминокислоту, замещенную по аминогруппе тем или иным аминокислотом или аминокислотами.



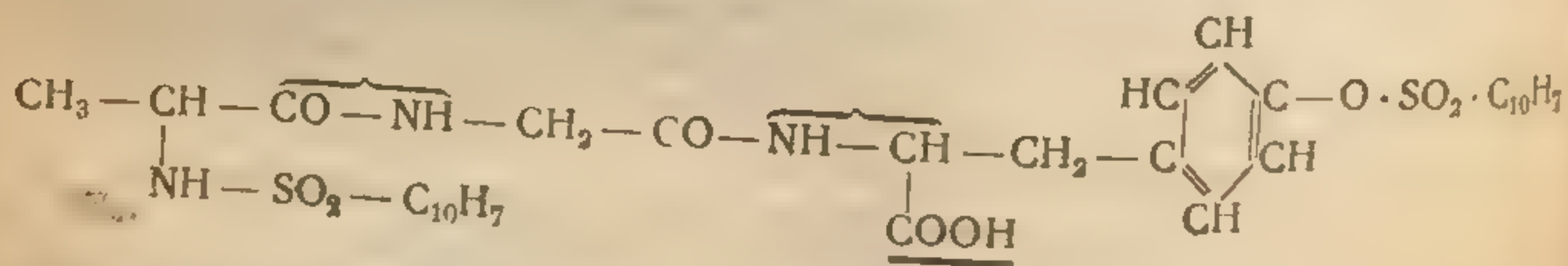


β -нафталинсульфоаланилглицин дает при гидролизе β -нафталинсульфоаланин и гликоколь, а β -нафталинсульфоглицил-аланин дает β -нафталинсульфоглицин и аланин.

В более длинных полипептидных цепях подобным образом можно из β -нафталинсульфопроизводных последовательно откалывать в виде β -нафталинсульфодеривата стоящие в начале цепи аминокислоты, сохраняя в качестве второго компонента полипептид, укороченный на одно аминокислотное звено. Например, β -нафталинсульфотетрапептид можно последовательно расщеплять на β -нафталинсульфомоноаминокислоту и β -нафталинсульфотрипептид дает опять β -нафталинсульфомоноаминокислоту и дипептид.

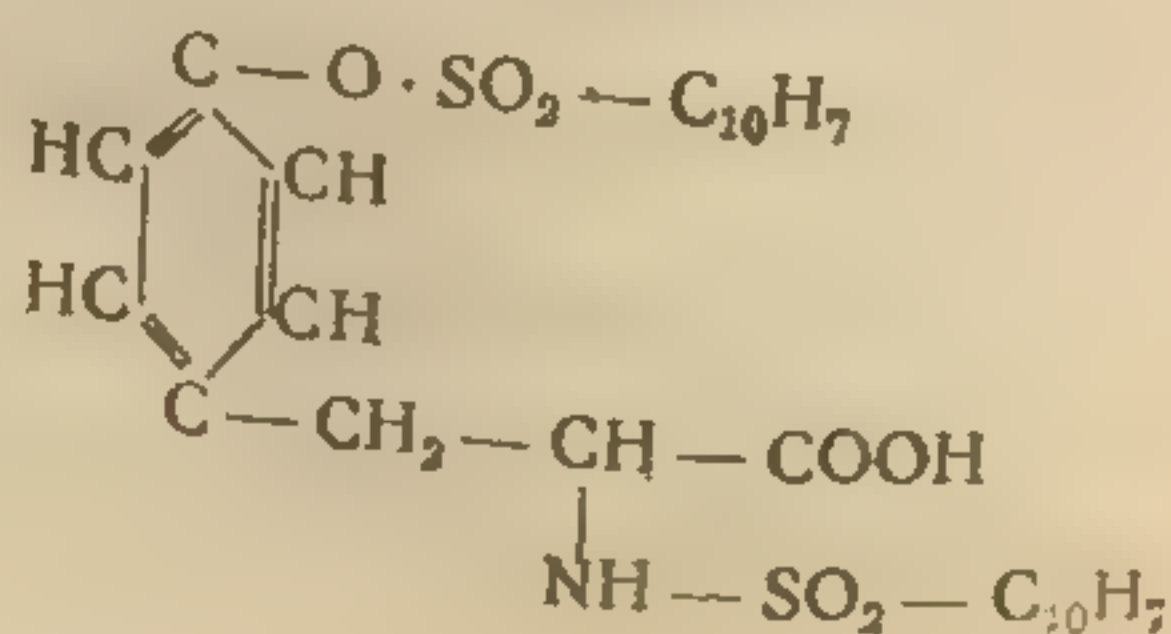
Некоторые осложнения возникают при полипептидах, в составе которых находится оксиаминокислота или оксигруппа в бензольном, индольном или пирролидиновом кольце (например, серин, и другие оксиаминокислоты, а также тирозин, окситриптофан, оксипролин), ибо β -нафталинсульфохлорид дает с оксигруппой O-производные, отличные от N-производных по аминокруппе.

Среди продуктов частичного расщепления шелка обнаружен трипептид: *d*-аланилглицил-*l*-тирозин или (2' . 1') 22, дающий следующее β -нафталинсульфопроизводное:



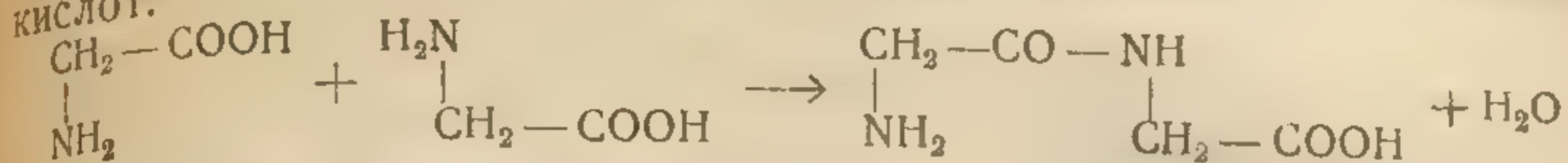
N, O-ди- β -нафталинсульфоаланилглицилтирозин или N- β -нафталинсульфоаланилглицил-O- β -нафталинсульфотирозин при расщеплении дает: N- β -нафталинсульфоаланин, глицин и O- β -нафталинсульфотирозин.

Если бы тирозин находился в начале пептидной цепи, то по расщеплении β -нафталинсульфотрипептида образовался бы O, N-ди- β -нафталинсульфотирозин:



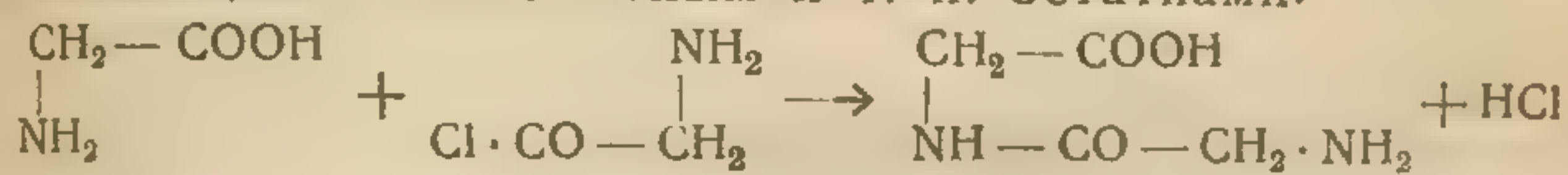
2. Общие способы синтеза пептидов.

Соединение двух или большего числа аминокислотных остатков в пептидную цепь происходит посредством выделения компонентов воды за счет аминогрупп и карбоксилов аминокислот; пептиды являются своеобразного рода ангидридами аминокислот:

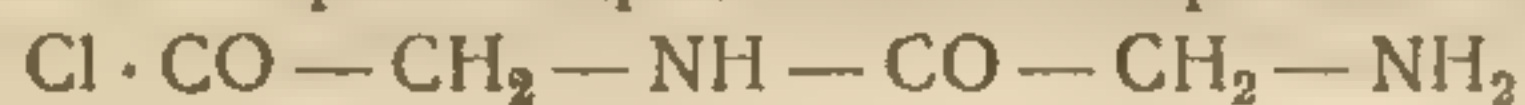


Этого рода ангидризация, вероятно, осуществимая в недрах организма, не имеет места *in vitro* (в стекле); поэтому для синтеза пептидов применяются иные способы. Аминокислоты при действии хлористого ацетила и пятихлористого фосфора или при действии хлористого тионила подобно всяким кислотам превращаются в хлорангидриды; гликоколь дает хлористый глицил $\text{CH}_2 - \text{NH}_2 - \text{COCl}$; аланин хлористый аланил, лейцин хлористый лейцил и т. д.

I. Хлорангидриды аминокислот со свободными аминокислотами реагируют с выделением HCl и дают продукты замещения в аминогруппе одной аминокислоты аминокислотным остатком другой аминокислоты (аминоацилом) подобно тому как мы имели замещение бензоильным и т. п. остатками:



Мы получим, таким образом, глицин, замещенный глицильным остатком или дипептид глицилглицин. Этот последний может также образовать хлорангидрид или хлористый глицилглицил:



который, вступая в реакцию замещения с каким-либо трипептидом, например, аланилвалилтирозином (2' 5') 22, приводит к синтезу пентапептида, глицилглицилаланилвалилтирозина: (1' 1' 2' 5') 22.

II. Другим общим способом синтеза пептидов является замещение α -аминогруппы аминокислоты или ω -аминогруппы пептида галогенированными галогенацильными остатками:

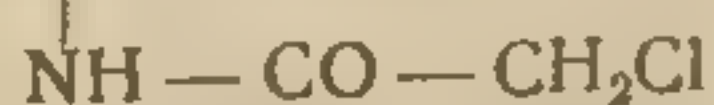
Хлористый хлорацетил (хлорангидрид монохлороуксусной кислоты) $\text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{COCl}$

Бромистый α -бромпропионил: $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{COBr}$

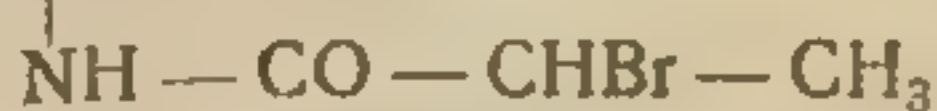
Хлористый α -бромизовалерил: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} - \text{CHBr} - \text{COCl} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Реагируя с аминокислотами, например, с аланином, они дают следующие производные:

Хлорацетилаланин: $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH}$



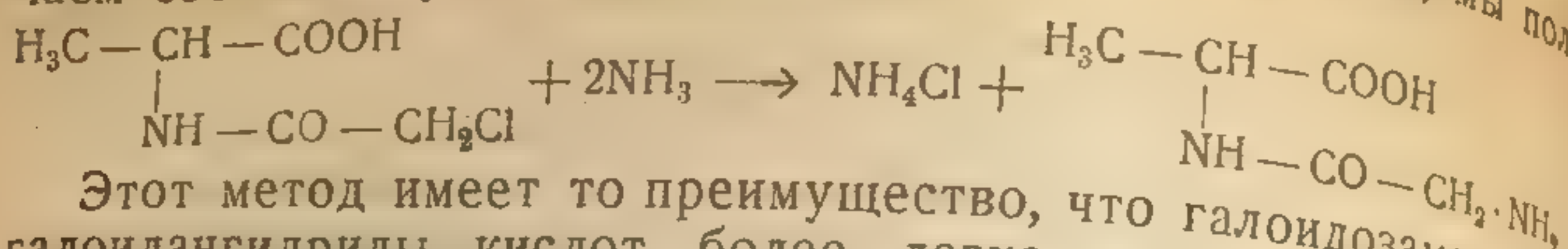
Бромпропионилаланин: $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH}$



Бромизовалерилаланин: $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH}$



Действуя на эти производные избытком аммиака, мы получаем соответствующие дипептиды:



Этот метод имеет то преимущество, что галоидозамещенные галоидангидриды кислот более легко доступны, чем хлорангидриды аминокислот¹⁾.

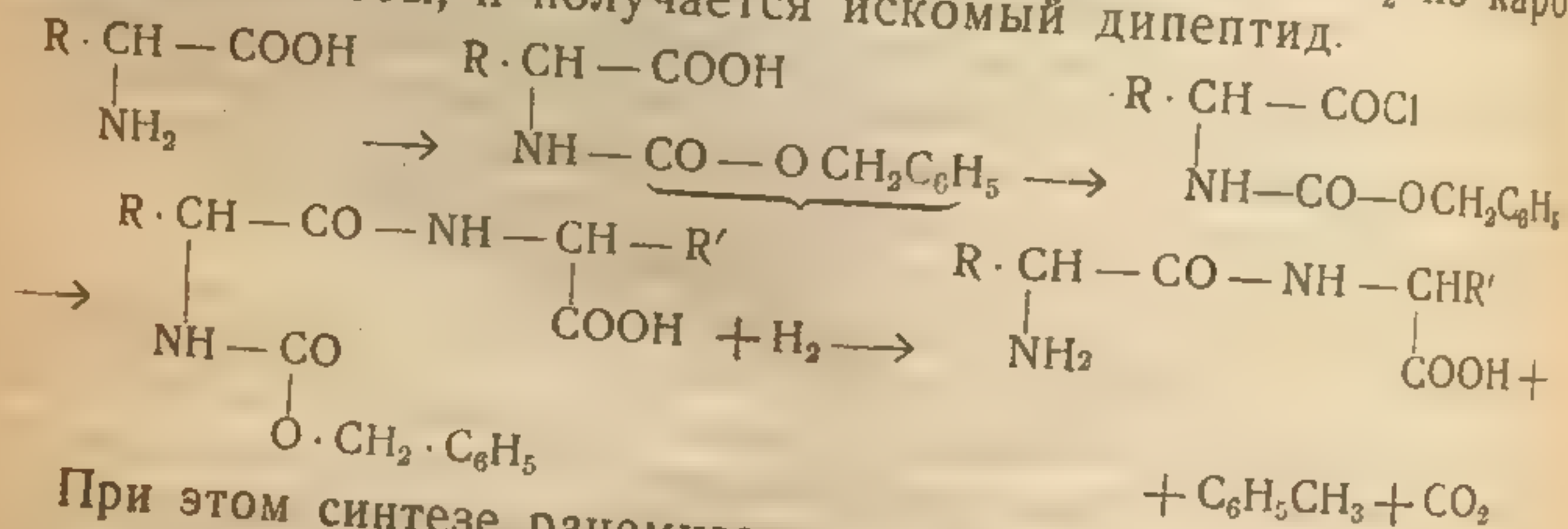
III. М. Bergmann²⁾ дает новый способ синтеза пептидов, состоящий в следующем:

1. Одну из аминокислот превращают в бензилуретановое производное, связывая аминогруппу остатком бензилэстероугольной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{OH}$ или карбобензоксигруппой.

2. Бензилуретан превращают в хлорид или в азид.

3. Присоединяют вторую аминокислоту, при чем образуется дипептидуретан.

4. Бензиловый остаток отщепляют при помощи активного водорода в виде толуола, при чем отщепляется CO_2 из карбоминовой кислоты, и получается искомым дипептид.



При этом синтезе рацемизация не имеет места.

3. Синтетические и натуральные полипептиды.

Применяя методы синтеза, Э. Фишер и Э. Абдергальден приготовили множество полипептидов не только из стереонатуральных, но из стереоненатуральных аминокислот; они могут быть активными, если в их состав входят *d*-или *l*-аминокислоты, и неактивными в случае наличия рацематов *dl*.

Наивысшим достижением синтеза является нонадекапептид построенный из 19 аминокислотных остатков: *l*-лейцилтриглицил- $\{l$ -лейцилтриглицил $\}_2$ -*l*-лейцилпентаглицилглицин, или $(17'.1'.1'.1').(17'.1'.1'.1').(17'.1'.1'.1') (17'.1'.1'.1'.1'.1') 1$.

Стереонатуральными являются *l*-лейцин (17) и *d*-аланин (*d* 2); *d*-лейцин и *l*-аланин также могут образовать активные, но только ненатуральные дипептиды, тогда как *dl*-лейцин и *dl*-аланин дает пептиды неактивные. Имея две аминокислоты, аланин и лейцин, мы фактически можем оперировать со следующими компонентами: *d*-лейцин, *l*-лейцин, *dl*-лейцин и *d*-ала-

¹⁾ См. также методы получения фенилаланиларгинина, тирозиларгинина, гистидилглицина и др.: Zeit. physiol. Chem., 167, 91 (1927); 175, 154 (1928); Ber. 62, 1905 (1929); 65, 1192 (1932); 65, 1692 (1932); Journ. Biol. Chem. 101, 603 (1933).
²⁾ Die Naturwissenschaften, 20, 420 (1932). Ber., 65, 1192 (1932).

нин, *l*-аланин, *dl*-аланин, т. е. вместо двух изомеров положения: аланиллейцина и лейцилаланина, будем иметь несравненно большее их число, и именно, 18.

Натуральные активные дипептиды: *l*-лейцил-*d*-аланин и *d*-аланил-*l*-лейцин: (*l* 7') *d* 2 и (*d* 2') *l* 7.

Ненатуральные активные дипептиды: *d* лейцил-*l*-аланин и *l*-аланил-*d*-лейцин: (*d* 7') *l* 2 и (*l* 2') *d* 7.

Рацемические: *dl*-лейцил-*dl*-аланин и *dl*-аланил-*dl*-лейцин: (*dl* 7') *dl* 2 и (*dl* 2') *dl* 7.

Смешанные натуральные: *dl*-лейцил *d*-аланин и *d*-аланил-*dl*-лейцин: (*dl* 7') *d* 2 и (*d* 2' *dl* 7); *dl*-аланин-*l*-лейцин и *l*-лейцил-*dl*-аланин: (*dl* 2') *l* 7 и (*l* 7') *dl* 2.

Смешанные ненатуральные: *dl*-аланил-*d*-лейцин и *d*-лейцил-*dl*-аланин: (*dl* 2') *d* 7 и (*d* 7') *dl* 2; *dl*-лейцил-*l*-аланин и *l*-аланил-*dl*-лейцин: (*dl* 7') *l* 2 и (*l* 2') *dl* 7.

Аминокислоты, полученные синтетически, всегда являются рацемизированными. И для получения стереоактивных антиподов рацематы должны быть подвергнуты расщеплению, которое осуществляется либо биологическим способом, посредством микроорганизмов, потребляющих натуральный антипод и оставляющих в неприкосновенности ненатуральный антипод, либо при посредстве других оптически активных веществ, каковыми являются, например, натуральные алкалоиды (хинин, цинхонин, бруцин и т. д.), активные кислоты вроде виннокаменной, камфорной и т. п.

Произведенные доселе синтезы высших полипептидов ограничивались наиболее доступными аминокислотами, от 1 до 8, при чем были применены главным образом одноименные аминокислоты. Но и в таком случае число изомеров положения оказывается весьма большим. Октадекапептид, состоящий из 15 молекул лейцина, должен иметь 816 изомеров. Нонадекапептид из 15 глицилов и 4 лейцилов дает 3876 изомеров. Если принять во внимание таутомерные формы I, II, III и стереомеры *d*, *l* и *dl*, то число изомеров возрастает необычайно. Еще большее увеличение их произойдет при вхождении в состав полипептидов разноименных аминокислот, особенно полиамино-, полиокси-, поликарбоновых кислот. Э. Фишер, принимая во внимание лишь 20 главнейших аминокислот, исчислил изомерные формы у 20-членного пептида в $2,18 \cdot 10^{27}$, т. е. в тысячи квадрильонов.

4. Отношение синтетических и натуральных полипептидов к ферментам.

Живое вещество способно не только расщеплять рацематы при помощи вырабатываемых им соединений, содержащих асимметрические центры, но и расщепляет гидролитически стереоактивные пептиды, в построение которых входят стереонатуральные аминокислоты. Активированный панкреатический сок гидролизует, например, *d*-аланил-*l*-лейцин, и вовсе не атакует *d*-аланил-*d*-лейцин, *l*-аланил-*l*-лейцин, *l*-аланил-*d*-лейцин. Как только в полипептидную цепь, состоящую из многих активных натуральных аминокислотных остатков (аминоацилов) войдет

всего одна лишь ненатуральная аминокислота, полипептид становится невосприимчивым к гидролизующему влиянию протеолитических энзимов.

Кроме стереонатуральности пептидов имеет значение для их расщепляемости энзимами еще и последовательность, в которой расположены аминокислотные остатки (аминоацилы) в пептидной цепи. Например, *d*-аланилглицин расщепляется панкреатинами, а глицил-*d*-аланин не расщепляется. Природа аминокислоты и длина пептидной цепи влияют на отношение пептида к энзимам. Э. Абдергальден приводит ряд подобных комбинаций. Например, панкреатическим соком следующие пептиды:

расщепляются:

d-аланил-*d*-аланин ($d2'$) $d2$
глицил-*l*-тирозин (l') $l22$
d-аланилглицилглицин ($d2'$, l') 1
l-лейцилглицилглицин ($l7'$, l') 1
d-аланил-*l*-лейцилглицин ($d2'$, $l7'$) 1
тетраглицилглицин (l', l', l', l') 1
dd-диаланилцистин ($d2$, $d2'$) $l19b$

не расщепляются:

глицил-глицин (l') 1
l-лейцил-*l*-пролин ($l7'$) $l29$
d-аминобутирилглицин ($d3'$) 1
l, *l*-дидейцилглицилглицин ($l7'l7'$, l') 1
глицил-*l*-фенилаланин (l') $l'21$
диглицилглицин (l', l') 1
триглицилглицин (l', l', l') 1

Если в составе полипептида один из аминокислотных остатков находится в виде рацемата, и если такой пептид атакуется энзимом, то он расщепляется всегда асимметрически, т. е. только половина рацемного тела (димера) подвергается гидролизу; в продуктах гидролиза встречаются лишь натуральные аминокислоты. Например, *dl*-аланилглицилглицин ($dl2'$, l') 1 расщепляется на следующие продукты: *d*-аланилглицилглицин ($d2'$, l') 1 и *l*-аланилглицилглицин ($l2'$, l') 1 ; затем первый распадается на *d*-аланин $d2$ и 2 частицы глицина 1 , второй остается неприкосновенным.

Энзимы различного рода ведут себя неодинаково по отношению к расщепляемым пептидам. Пепсин не способен гидролизировать полипептиды. Трипсиновые энзимы атакуют многие из полипептидов, но не все. Эрепсин, напротив, расщепляет всякие полипептиды с натуральными аминокислотами. В виду того, что расщепляемость полипептида тем или иным энзимом согласована с конфигурациями как пептида, так и энзима, при чем конфигурация пептида является более доступной выяснению, вполне возможно дифференцировать протеолитические энзимы, как энзимы пептидов определенной конфигурации.

Один и тот же пептид может расщепляться двумя родами энзимов с различной скоростью; это имеет место, например, по отношению *d*-аланилглицина к кишечному соку и к дрожжевому соку¹⁾. Для того, чтобы проследить скорости расщепления пептида энзимом, а также направление этого расщепления, пользуются оптическим методом Э. Абдергальдена. *l*-лейцилглицил-*d*-аланин ($l7'$, l') $d2$ одним ферментом может быть расщеплен на *l*-лейцил-глицил ($l7'$, l') 1 и *d*-аланин $d2$, тогда как другой фермент расщепляет его на *l*-лейцин $l7$ и глицил-*d*-аланин (l') $d2$. Направление гидролиза может быть установлено изменением первоначального вращения. Если раствор пептида вместе с ферментом заключить в поляризметрическую трубку и измерять

¹⁾ Willstätter и Grassmann. Zeit. physiol. Chem., 153, 250 (1926); Ber. deutsch. chem. Ges., 54, 2980 (1921); Th. Masgare, Biochem. Journ. 27, 1229 (1933).

вращение через определенные промежутки времени, сохраняя трубку в термостате при 38—40°, то зная вращение промежуточных и конечных продуктов, можно выявить ход расщепления.

l-лейцилглицил-*d*-аланин имеет вращение + 20°

l-лейцилглицин + 85°; *d*-аланин + 2,7°

глицил-*d*-аланин — 50°; а *l*-лейцин — 10°

Если первоначальное вращение трипептида (+ 20°) при расщеплении увеличивается в положительную сторону, то мы имеем, следовательно, образование *l*-лейцилглицина, т. е. отщепляется конечный член цепи, *d*-аланин; если же вращение становится меньшим или получает отрицательное значение, то отщепляется вращающийся влево начальный член цепи *l*-лейцин, и образуется сильно вращающий влево глицил-*d*-аланин.

1. Глицил-*d*-аланилглицин: — 64°

глицил-*d*-аланин: — 50; глицин: 0°

d-аланил-глицин: + 50; глицин: 0°

2. *d*-аланил-глицил-глицин: + 30°

d-аланил-глицин: + 50°; глицин: 0°

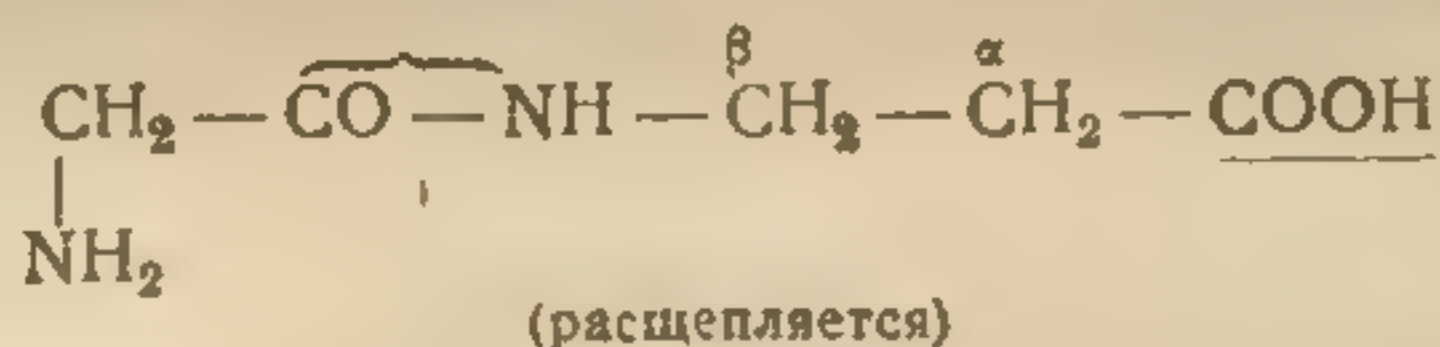
глицил-глицин: 0°; *d*-аланин: + 2,7°

Дрожжевой сок и кишечный сок расщепляют вышеприведенные дипептиды совершенно одинаково, и именно, отделяя стоящий в начале цепи аминокислот. Другие ферменты ведут себя однако иначе.

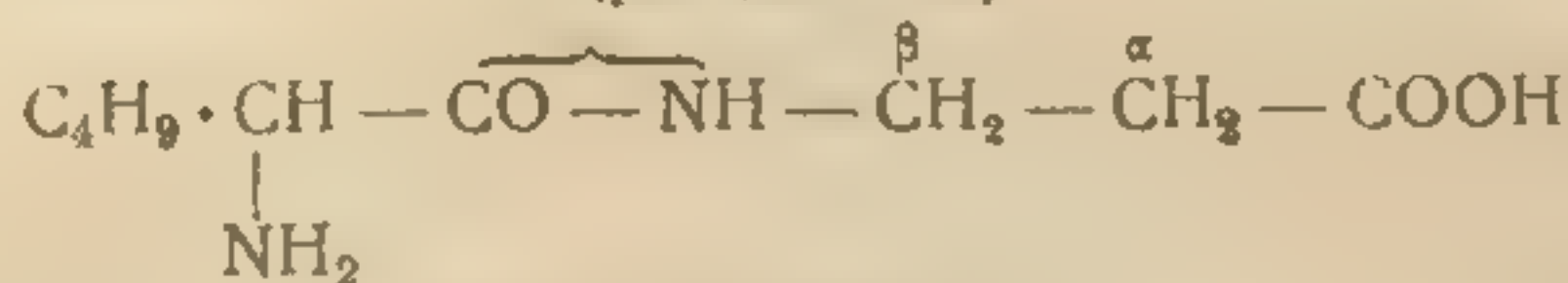
l-лейцилглицил-*d*-аланин (17'.1') 2 активным панкреатическим соком расщепляется на *l*-лейцилглицин (17') 1 и *d*-аланин *d*2; дрожжевым соком он расщепляется на *l*-лейцин (1') 17 и глицил-*d*-аланин (1') 2.

Э. Абдергальден изучал действие различных ферментов на полипептиды замещенные разными органическими радикалами.

Глицил β-аланин легко расщепляется трипсинкиназой, а *dl*-лейцил-β-аланин не расщепляется

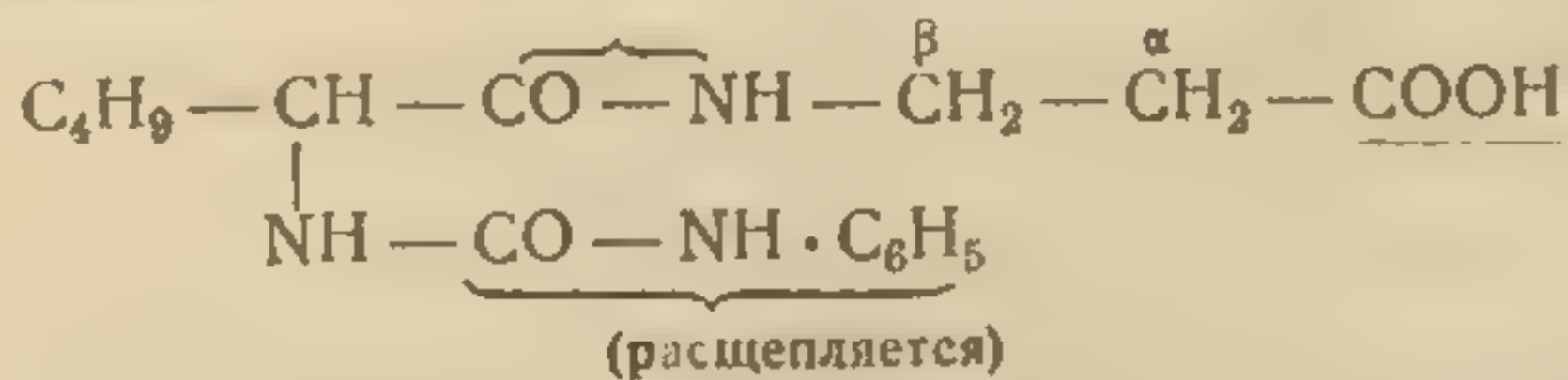


(расщепляется)



(не расщепляется)

Однако фенилизотиоцианат *dl*-лейцил-β-аланина легко расщепляется трипсинкиназой



(расщепляется)

Пептиды, в которых аминокислотная группа замещена фенилизотиоцианатом, бензоилом, β-нафталинсульфо-группой и т. д. не атакуются эрепсином, ибо эрепсин представляет собою амино-энзим, т. е. энзим, который фиксируется аминокислотной группой, а аминокислотная группа как раз замещена; но они легко атакуются трипсином, или карбоксило-энзимом, который фиксируется карбоксилем, ибо карбоксил этих пептидов не связан.

Карбоэтоксилацетил, бензоил, фталил-дериваты полипептидов расщепляются трипсином.

Формильные производные натуральных аминокислот расщепляются трипсинкиназой. Карбометокси-*l*-тирозин не расщепляется, а карбометокси-формил-*l*-тирозин расщепляется.

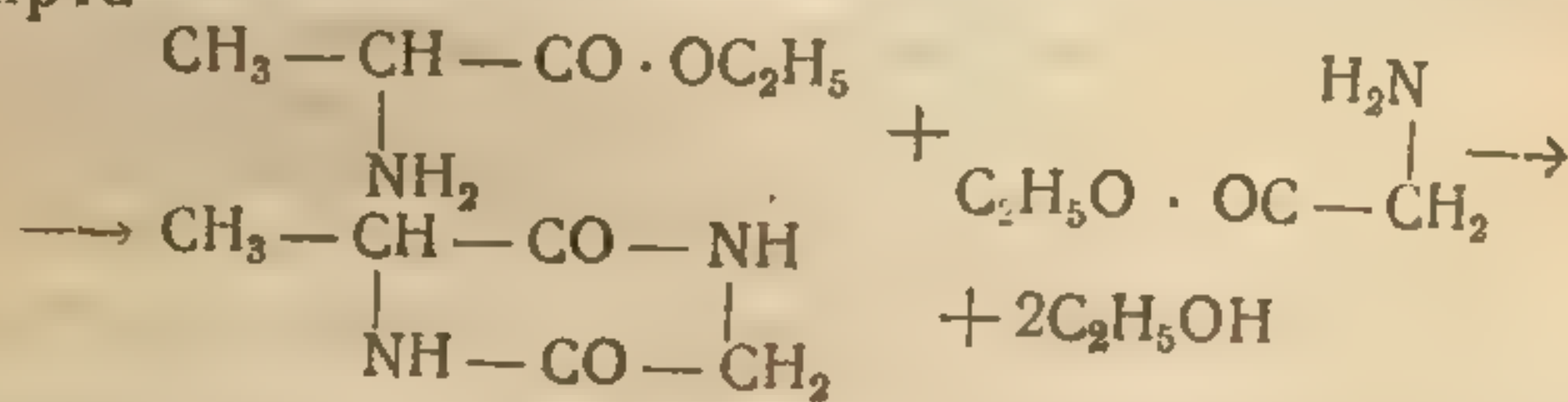
Трипсиновые препараты, приготовленные по адсорбционному методу Willstätter'a из высушенной панкреатической железы ведут себя по отношению к ацильным дериватам полипептидов (уреидо-, фенил-, карбамидо-, карбэтокси-производные) иначе, чем панкреатический сок или вытяжки из панкреатина.

Препараты, обладающие одинаковой активностью по отношению к казеину, с различной силой атакуют ацильные и галогенацильные дериваты полипептидов; это обусловлено тем, что трипсинокомплекс состоит из многих энзимных компонентов, протеазы и нескольких полипептидаз. При различных рН полипептиды и их галогенацильные дериваты атакуются в различной степени.

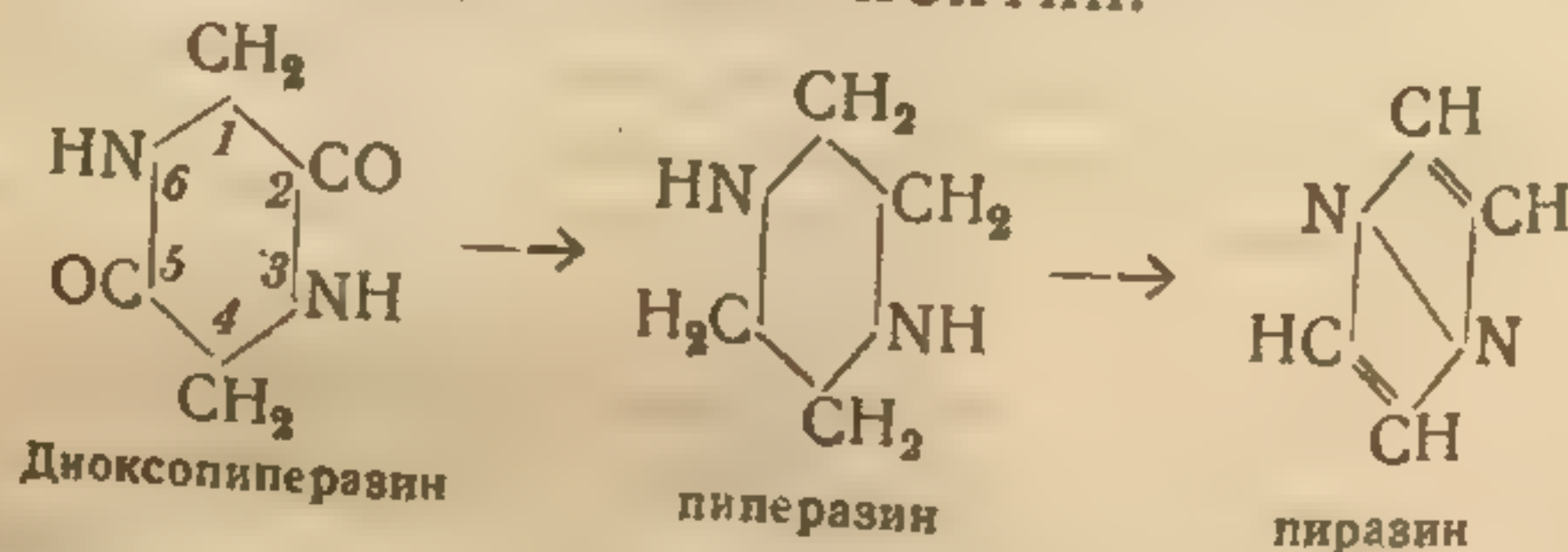
При переваривании клупеина с трипсинкиназой кроме свободного аргинина наблюдаются дипептиды аргинил-аргинин, аргинилоксипролин, аргинилаланин, аргинилаланин¹⁾.

5. Диоксопиперазины и циклополипептиды²⁾.

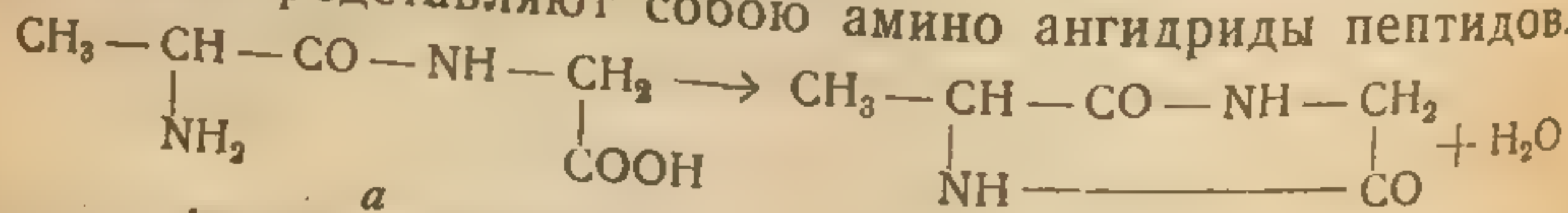
Эстеры α-аминокислот, как было указано выше, способны конденсироваться в циклическое соединение при отщеплении двух частиц спирта



Шестичленное кольцо называется 2.5-диоксопиперазиновым или 2.5-дикетопиперазиновым или пептиновым кольцом. Оно имеет генетическое отношение к пиперазину, который представляет собой редуцированный пептин.



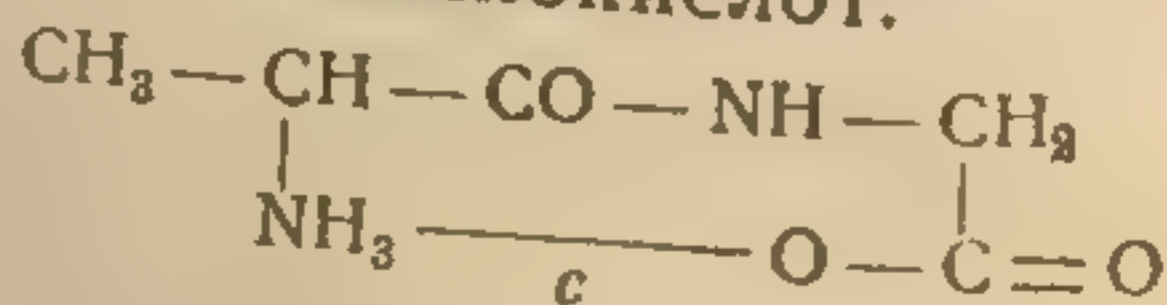
Пептины представляют собою аминокангидриды пептидов.



a *d*-аланилглицин (*d2'*)¹⁾

b *d*-аланилглицинангидрид (Ц. *d2'*, 1)²⁾

Промежуточным соединением между пептидом и пептином является циклическая внутренняя соль пептида, аналогично тому, что мы имеем у α-аминокислот:



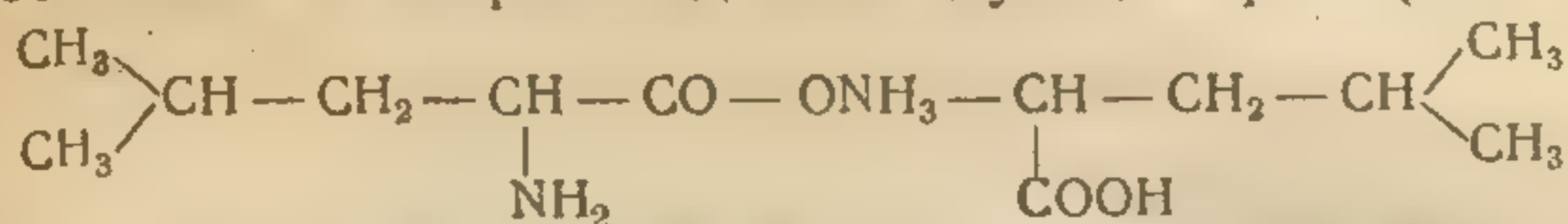
¹⁾ K. Felix, K. Upton и K. Din. Zeit. physiol. Chem., 187, (1932).

²⁾ Обозначение диоксо- вместо кето- является более правильным, ибо в данной литературе альдегиды и кетоны также называются оксо-соединениями (см. Beilstein. Введение). При энтолизации оксо- или кето-циклопептида образуются энтольные гидроксилы, и соединение становится диоксо-соединением. Термин пептин для обозначения диоксопиперазинового кольца является весьма удобным и аналогичен термину пурин, введенному Э. Фишером.

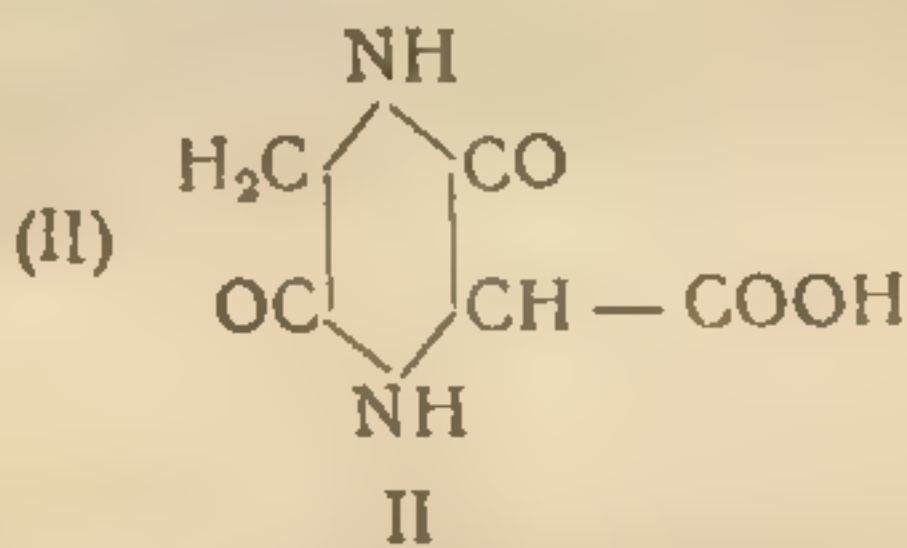
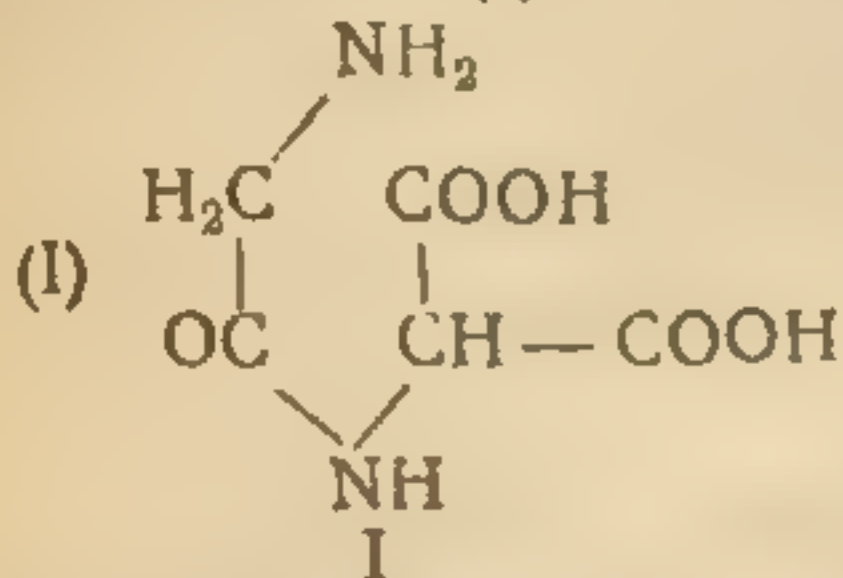
Это соль аммония — $\text{CO} \cdot \text{ONH}_3\text{X}$, тогда как пептид есть внутрениий амид: CONHX , где X является связующим заместителем.

Между формами *a*, *b* и *c* существует равновесие, позволяющее легко объяснить взаимные переходы.

Среди продуктов гидролитического расщепления казеина было выделено соединение, названное дилейцином и представляющее аммонийное производное следующего рода (H. Barnett)¹⁾:



При аминировании хлорацетиламиноялоновой кислоты происходит замыкание в кольцо, и образуется не глициламиноялоновая кислота (I), а диоксопиперазинкарбоновая кислота (II)

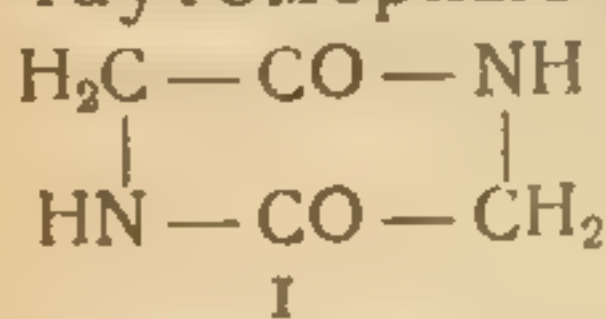


Пепсин и эрепсин не расщепляют этого соединения, тогда как трипсин и трипсинкиназа его расщепляют (Jujiro Matsui)²⁾.

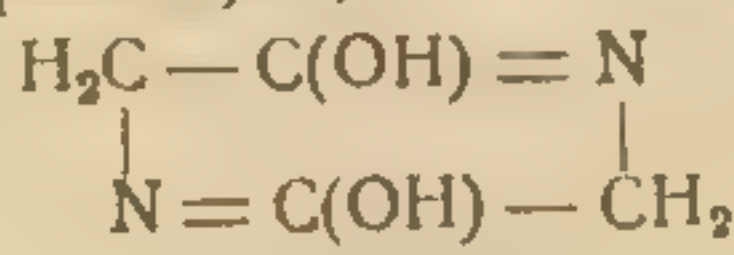
При неполном расщеплении белковых веществ, например, в случае применения малых концентраций минеральной кислоты и высокой температуры (в автоклаве) наблюдается наличие среди продуктов гидролиза значительного количества циклопептидов (до 60%). То же имеет место отчасти при энзиматическом расщеплении (переваривании) белков. Но так как условия при автоклавном гидролизе не благоприятствуют ангидризации, напротив, гидролиз сопровождается гидратацией, то отсюда следует, что циклопептиды являются более первичными соединениями, предшествующими в молекуле белка, а пептиды представляют собой вторичные продукты гидратации циклопептидов, ведущие затем к образованию α -аминокислот.

Рассмотрим ближе строение и свойства пептинового кольца.

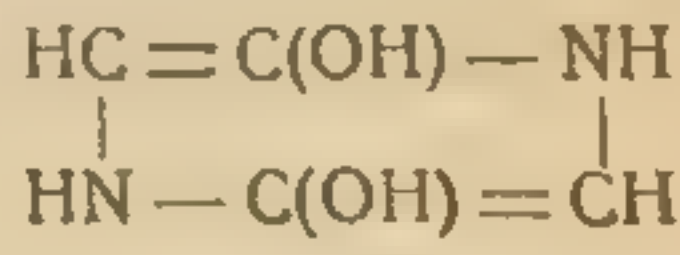
В виду наличия в нем двух пептидных связей, мы можем иметь таутомерные формы I, II, и III.



Кето-форма



Энольная форма



Алло-форма

Кроме того возможно существование ряда смешанных форм. Переход одних таутомеров в другие совершается как при биодинамических условиях, так и *in vitro* под влиянием некоторых реактивов; так например, нагревание с анилином вызывает энолизацию пептинового кольца.

Помимо таутомерных форм и строении пептинов необходимо учитывать участие стерических модификаций, обуславливающих

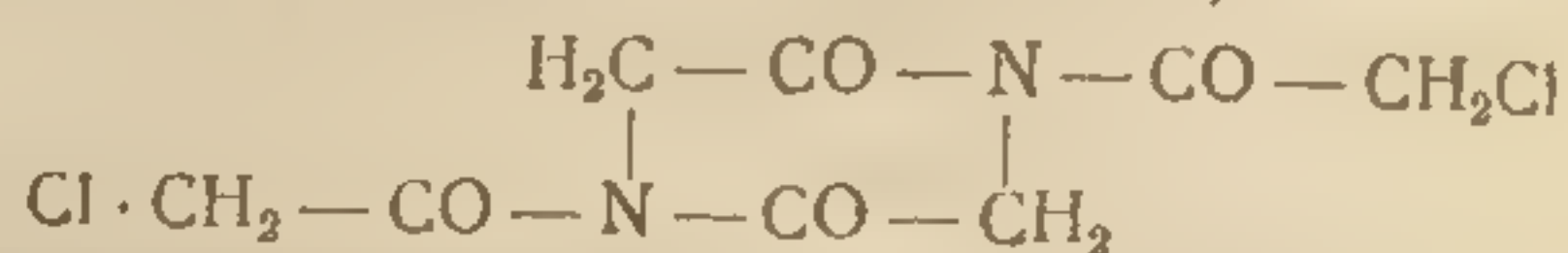
¹⁾ Journ. Biol. Chem., 100, 543 (1933).

²⁾ Journ. Biochem., 17, 253 (1933).

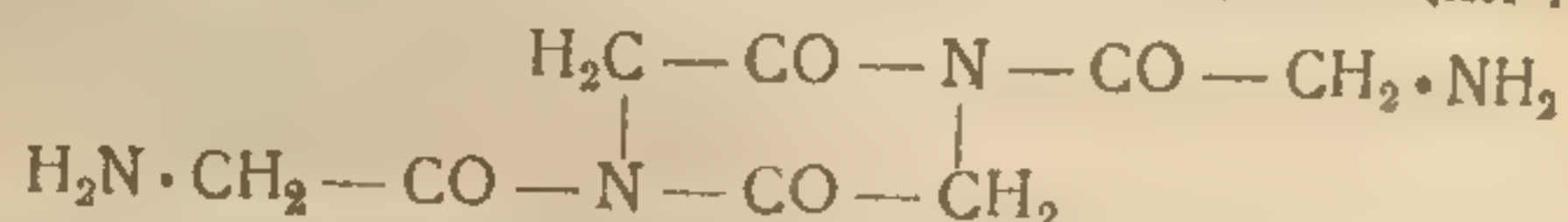
образование *d*, *l* или *dl*-аминокислот при расщеплении пептинового кольца. Все эти сложные конфигурации и модификации оказывают влияние на атакуемость пептинов теми или иными протеолитическими ферментами; расщепление пептинов осуществляется особым родом циклопептидазами, строение которых энзимерно со строением расщепляемого циклопептида.

Дериваты пептинов.

1. Пептины способны образовать многочисленные дериваты. С хлористым хлорацетилом получен 1.4-дихлорацетил-2.5-диоксопиперазин (1.4-дихлорацетил-пептин):

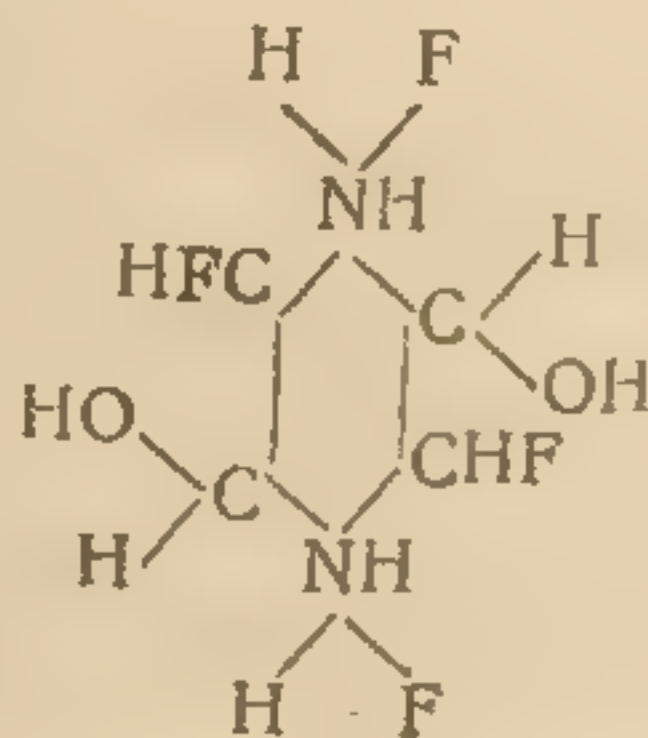
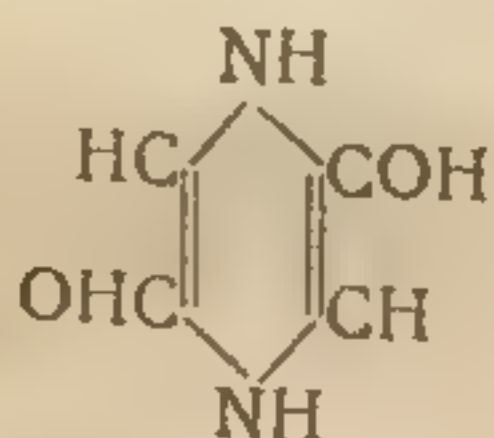


Это соединение при аминировании дает диглицил-пептин



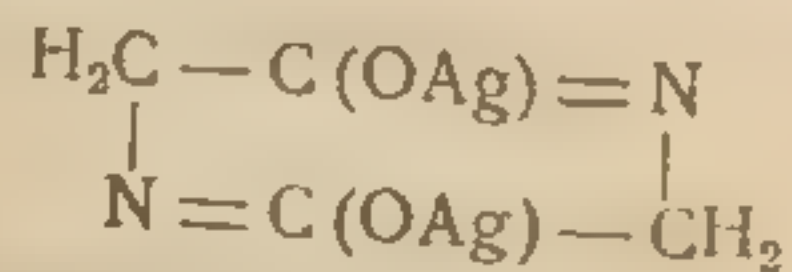
представляющий сцепление аминокислот с пептиновым кольцом; это производное способно с другими аминокислотами, а также с другими аналогичными аминокислотными дериватами испытывать дальнейшее синтетическое усложнение.

2. Глицилангидрид способен присоединять HCl , HClO_4 , H_2SO_4 и HF . Это говорит за возможность существования диглицилангидридной формы глицилангидрида:

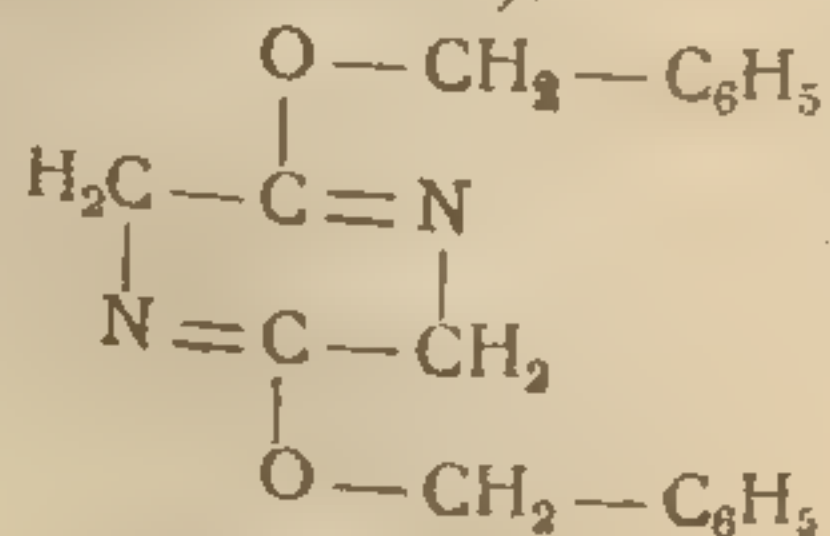


При действии HF получается соединение, содержащее 4 молекулы HF на одну частицу глицилангидрида (J. Sanborn)¹⁾.

3. Глицилангидрид образует серебряное соединение следующего рода:

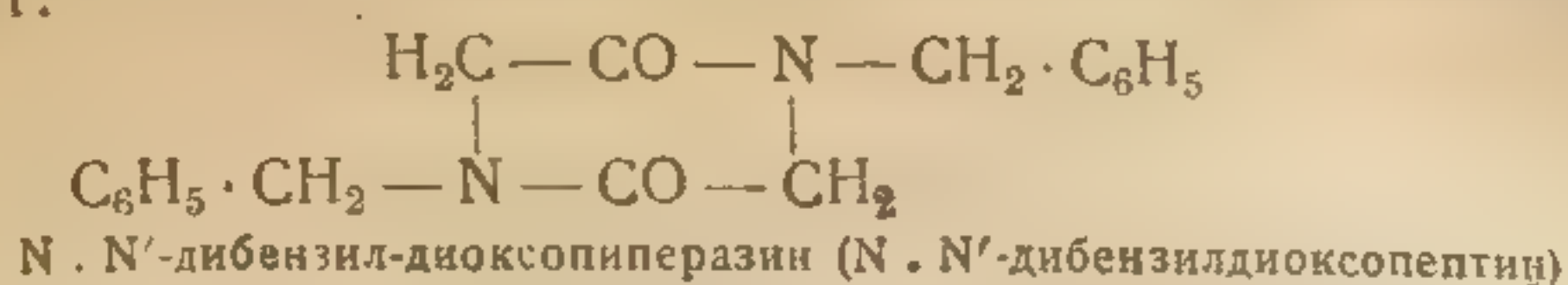


которое с хлористым бензилом дает О.О'-дibenзиловый эфир диоксипиперазина (диоксипептина):

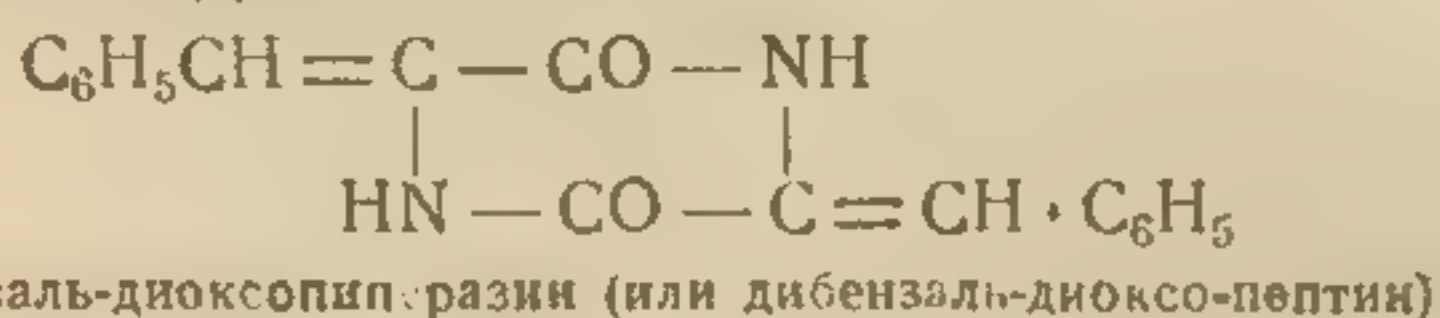


¹⁾ Journ. phys. Chem. 36, 1799 (1932).

На ряду с этим О.О'-дериватом существует изомерный с ним N.N-дериват:

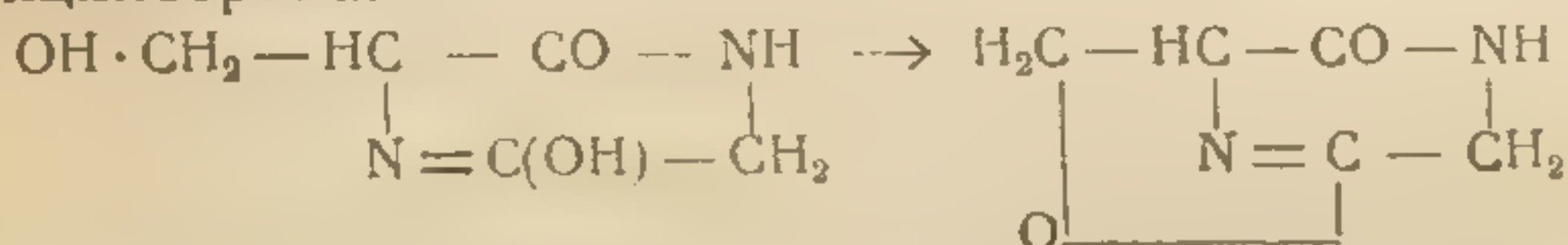


4. С ароматическими альдегидами пептины реагируют согласно реакции Сассакки по метиленовой группе с образованием дибензальных производных:

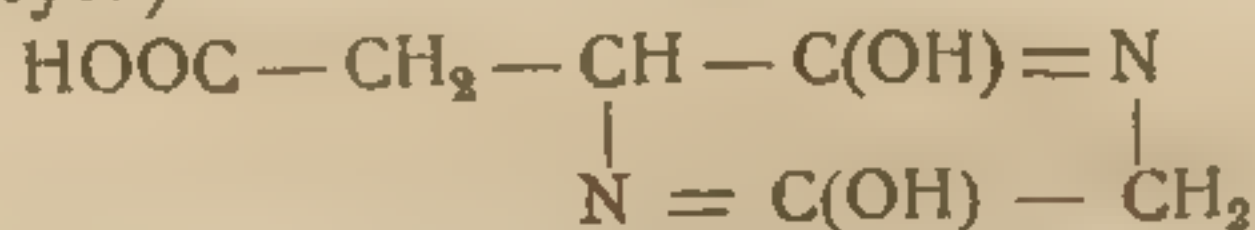


Таким образом, все члены пептинового кольца являются весьма реагентоспособными и дают возможность для происхождения множества производных.

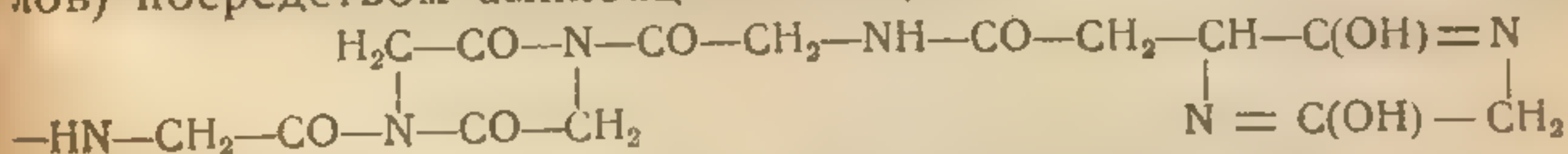
5. Глицилсеринангидрид дает возможность получения ангидро-циклоглицилсерина:



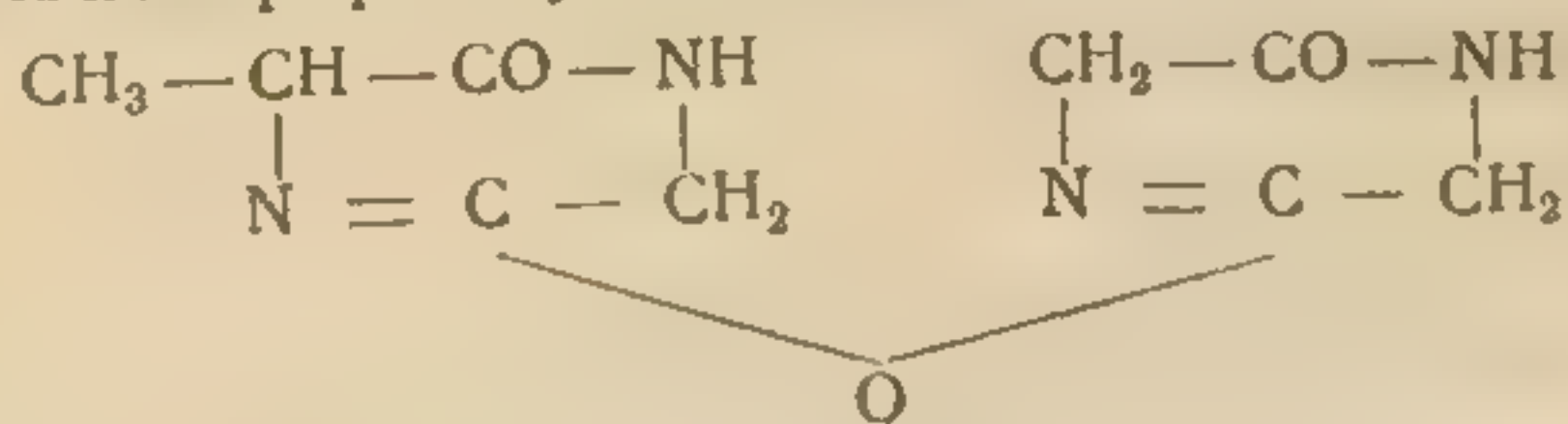
6. Аспарагилглицинангидрид можно рассматривать как пептиноуксусную кислоту (дигидрокси-пиперазиноуксусную) или дигидро-кисептиноуксусную):



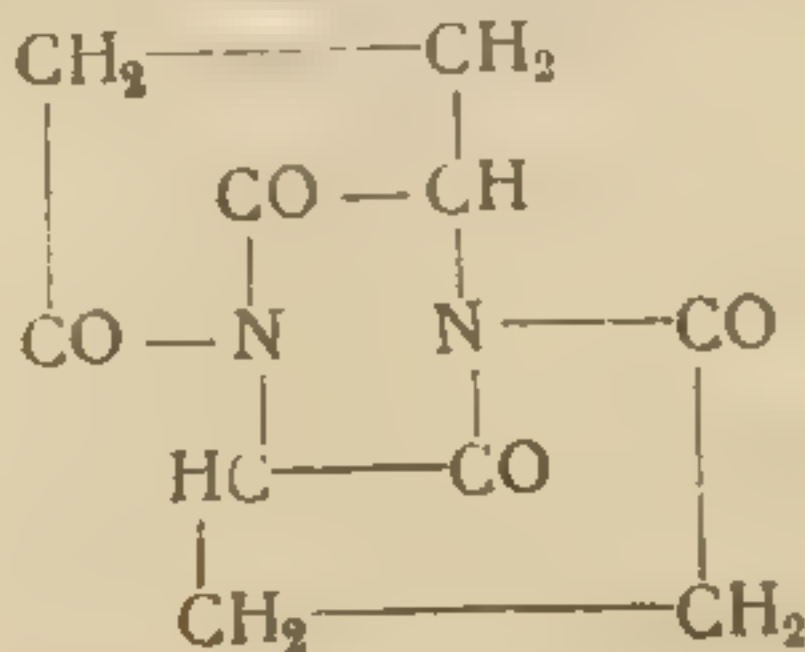
Реагируя с аминокислотой, она может дать дипептильное производное, или сцепление двух пептильных остатков (пептилов) посредством аминокислотной цепи:



7. Пептиновые кольца в энольной форме, повидимому, способны к энольно-эфирному сцеплению между собою:



8. При нагревании глутаминовой кислоты с глицеролом Blanchetiere получил трициклический циклопептид (трициклопептид):¹⁾



¹⁾ См. также C. Ravenna и R. Niscarini. Gazz. chim., ital., 62, 11019 (1932).

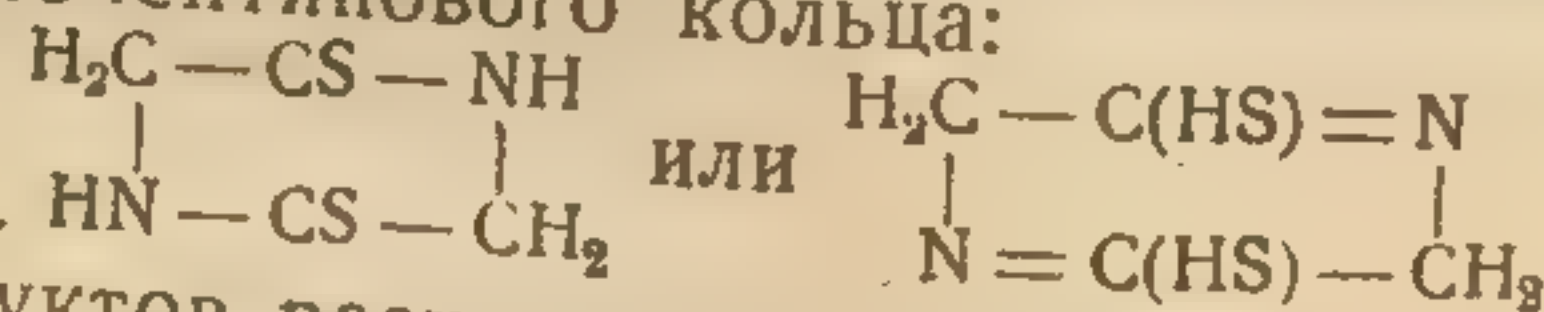
Выделение пептинов от белков.

При частичном расщеплении белковых веществ были выделены следующие циклодипептиды или пептины:

1. циклоглицил-*d*-аланин (Ц 1'. 2') из шелка.
2. циклоглицил-*l*-тирозин, а также глицил-*l*-тирозин (Ц 1'. 21') из фиброина.
3. циклоглицил-*l*-лейцин, а также глицил-*l*-лейцин (Ц 1'. 7') из эластина.
4. циклоглицил-*d*-валин (Ц 1'. 5') из эластина.
5. циклоглицин-*l*-пролин (Ц 1'. 29') из глутина.
6. цикло-*d*-аланил-*l*-пролин (Ц 2'. 29') из эластина.
7. цикло-*l*-лейцил-*d*-аланин, а также *d*-аланил-*l*-лейцин (Ц 7'. 2') из эластина.
8. цикло-*l*-лейцил-*l*-лейцин (Ц 7'. 7') из казеина.
9. цикло-*l*-лейцил-*d*-валин (Ц 7'. 5') из казеина.
10. цикло-*l*-лейцил-*l*-пролин (Ц 7'. 29') из глутина.
11. цикло-*d*-изолейцил-*d*-валин (Ц 8'. 5') из казеина.
12. цикло-*d*-фенилаланил-*d*-аланин (Ц 21'. 2') из казеина.
13. цикло-*d*-аланил-*l*-серин (Ц 2'. 9') из фиброина.
14. цикло-*l*-серил-*l*-серин (Ц 9'. 9') из шелка.

Дипептиды: *l*-пролил-*l*-фенилаланин (29') 21 и *l*-лейцил-*d*-глутаминовая кислота (7') 16, выделенные из глиаина, повидимому, образовались из соответствующих циклодипептидов.

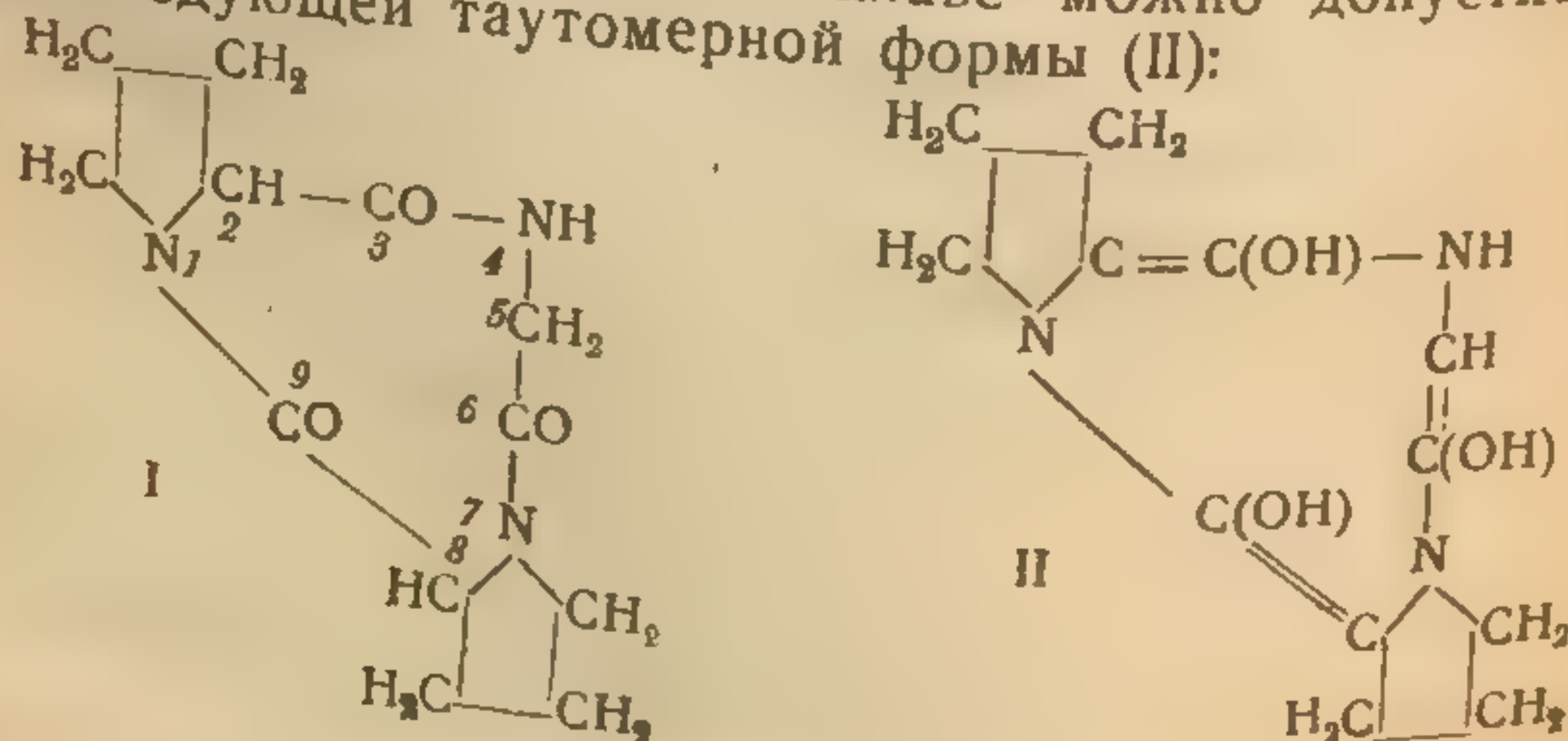
В трипептиде глутатионе и в кератинах сера не находится в простой дисульфидной или сульфгидрильной связи, а заключена в виде циклического образования; ибо реакции на дисульфид и на сульфгидрил (проба Walker'a и реакция Pauly) выпадают отрицательно. Можно предполагать к кератинам и в белках наличие тиопептинового кольца:



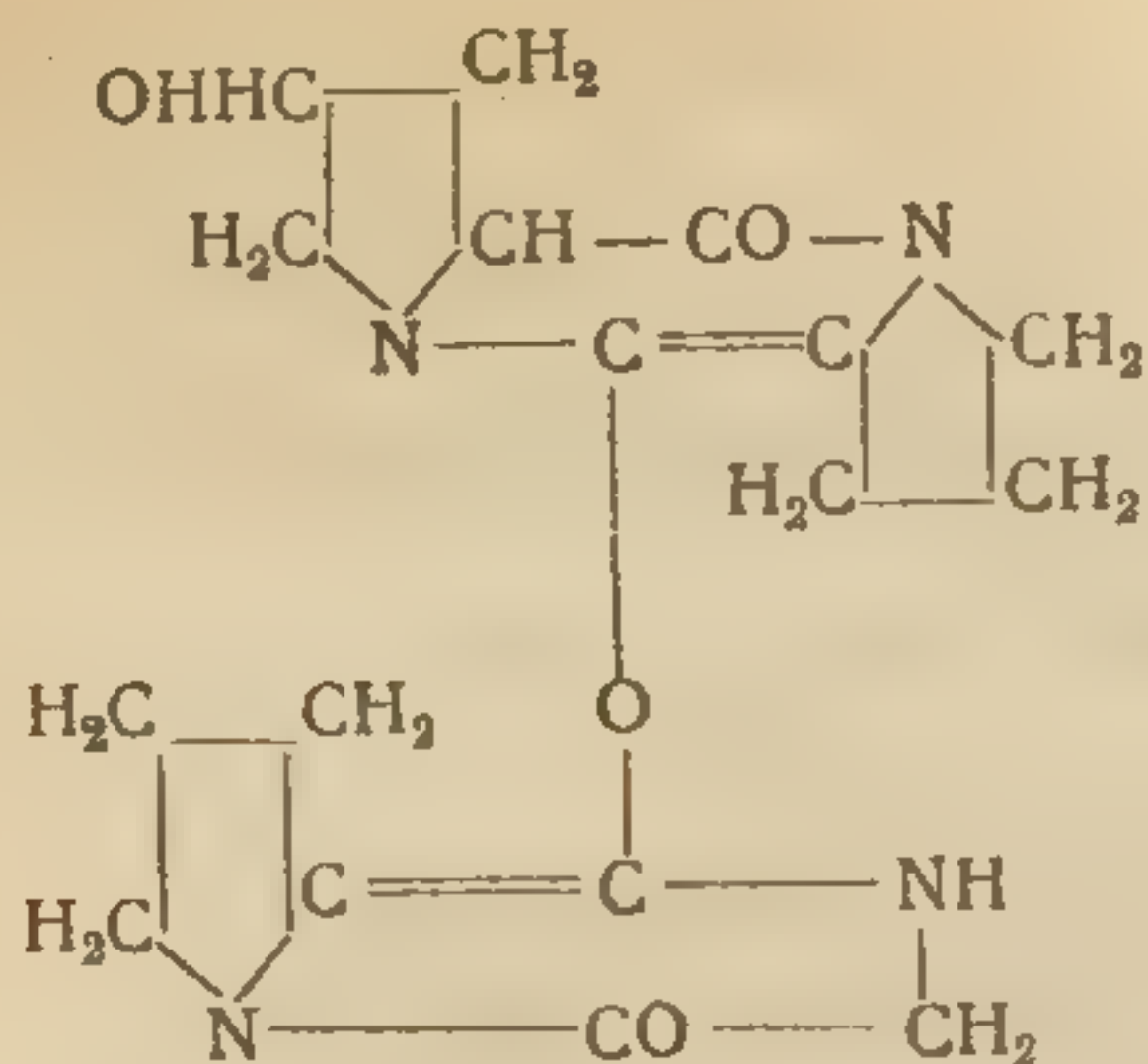
Среди продуктов расщепления белковых веществ были недавно обнаружены также циклополипептиды:

1. Циклооксипролил-оксипролилглицин (Ц 30'. 30'. 1') из щетины.
2. Циклопролилпролилвалин (Ц 29'. 29'. 5') из кровяного альбумина.
3. Циклопролилпролиллейцин (Ц 29'. 29'. 7') из казеина.
4. Циклопролил-л-цилаланин (Ц 29'. 29'. 2') из казеина.
5. Циклопролилпролил-оксипролилглицин (Ц 29'. 29'. 30'. 1') из гусиного пера, а также циклопролилглицин и циклооксипролилпролил (Ц 29'. 1') и (Ц 30'. 29').
6. Циклосерилаланилаланилглицин (Ц 9'. 2'. 2'. 1') из шелка.
7. Циклолейцил-л-пролин (Ц 7'. 7'. 29') из кровяного альбумина.

В четырех первых случаях мы имеем дело с циклотрипептидами, в состав которых входит одно или два пролиновых кольца. Эти последние придают, повидимому, большую прочность многочленному (9-членному) кольцу (I). В виду его стойкости по отношению к нагреванию в автоклаве можно допустить в нем наличие следующей таутомерной формы (II):



Циклополипептид из гусиного пера, повидимому, построен из двух циклодипептидов: циклопролилглицина и циклооксипролилпролина, соединенных между собою посредством энольно-эфирной связи:



Возможно, что связь между двумя циклодипептидами осуществлена и другим образом. Во всяком случае, циклы многочлена из большого числа аминокислот едва ли будут настолько прочными, чтобы выдержать воздействие гидролитических агентов без того, чтобы не разрушиться. Поэтому является вероятным, что полипептиды, особенно не содержащие пролиновых колец, возникают не из циклополипептидов, а из циклодипептидов, содержащих свободные аминокислоты¹⁾.

До настоящего времени выделены из различных протеинов следующие полипептиды:

1. *l*-лейцил-*l*-триптофил-*d*-глутаминовая кислота (17' · 125') d16 из эдестина, а также *l*-триптофил-*d*-глутаминовая кислота).
2. *l*-лейцилглицил- -тирозин (17' · 1') l22 — из эдестина.
3. *l*-триптофил-*d*-аланил-*l*-триптофан (1 · 25' · 12') l25.
4. *l*-тирозил-*l*-цистеил-*d*-глутаминовая кислота (1 · 22' · d19') d16 — из овечьей шерсти, а также *l*-цистеил-*d*-глутаминовая кислота (l19') d16.
5. *d*-аланил-глицил-*l*-тирозин (d2' · 1') l22 — из фибрина.
6. *d*-аргинил-*d*-лизил-*d*-глутаминовая кислота (d · 18' · d14') d16 — из глутина.
7. глицил-*d*-аланил-глицил-*l*-тирозин (1' · d2' · 1') l22 — из фиброина, а также глицил-*d*-аланин и глицил-*l*-тирозин (1') d2' ■ (1') l22.
8. *l*-тирозил-*d*-глутаминил-*d*-глутаминил-*d*-глутаминовая кислота — из глиаина (l22' · d16' · d16') d16.
9. *d*-глутамил-*l*-цистеил-глицин или глутатион (d16' · l19') 1 — из дрожжей), а также *d*-цистеилглутаминовая кислота (l19') d16.
10. Из фиброина шелка (*Bombyx mori*) при парциальном его разложении с норм. NaHO при 37° ■ течение 40 часов был выделен пентапептид глицилсерилпролилтирозилпролин (1' · 9' · 29' · 22') 29 и тетрапептиды тирозилсерилпролилтирозин и серилпролилтирозилпролин (E. Alderhalden и A. Bahn)²⁾.

¹⁾ Цикло-пептиды обозначаются знаком Ц и цифрами, отвечающими номерам аминокислот, со знаком прим. (1').

²⁾ Zeit. physiol. Chem. 210, 246 (1932); 219, 72 (1933).

При извлечении горячей водой альги *Corallina officinalis* был получен пентапептид аспарагиновой кислоты (С. Haas и Th. Hill).
В нативном белке эти соединения находятся либо в виде алифатической цепи, либо в виде аминоксил-циклодипептидов.

Для установления наличия циклопептида найдены некоторые качественные (цветные) реакции; а, именно, с пикриновой кислотой, с 2-4-динитростильбеном, с 2-4-динитробензолом, с 1-3-5-динитробензойной кислотой и с 1-3-5-динитроанизолом (кипчение в присутствии карбоната или алкоголята натрия).

6. Классификация протидов.

Для выявления природы и формы построения того или иного белкового вещества прежде всего необходимо произвести учет строительных элементов, (кирпичиков и блоков) из которых данное вещество образовано. Хотя аминокислоты, являющиеся конечными более или менее стойкими продуктами кислотного гидролиза, и не могут в настоящее время считаться непосредственными строительными элементами белковой мицеллы, но тем не менее их количественное определение имеет большое значение для характеристики протеина. Выявление доминирующих аминокислот может служить для характеристики типа протеина или протида.

Таким образом, протиды могут быть различаемы как:

I. Глициновые или глиц-протеины, содержащие глицин в количестве свыше 15%; сюда относятся эластин, глутин, фиброин.

II. Лейциновые или лейц-протеины, с содержанием лейцина свыше 15%; как, например, серумальбумин, лактальбумин, серумглобулин, глобин, эластин.

III. Глутаминовые протеины или глут-протеины с содержанием глутаминовой кислоты свыше 15%; сюда принадлежат казеин, кератин, спонгин, растительные белки (глиадин, зеин, глутеин).

IV. Аргининовые или арг-протеины. Свыше 10% аргинина; фибрин, протамины.

V. Лизиновые или лиз-протеины (стурин, ципринин). Свыше 10% лизина.

VI. Гистидиновые или гист-протеины (стурин, глобин). До 10% гистидина.

Можно различать триптофановые — трип-протеины обогащенные триптофаном (казеиноген, эдестин); цистиновые или Цист-протеины, богатые цистином (кератины); тирозиновые — Тир-протеины богатые тирозином (фиброин); пролиновые, или Прол-протеины, богатые пролином (глутин) и т. д. Так как нередко протеин обогащен одновременно несколькими аминокислотами, то для полной характеристики протеина представляют удобство следующего рода обозначения.

Овальбумин: лейц-глут-ал-протеин, P [7.16 2] содержит почти в равных процентах лейцин: 7,1%; глутаминовую к-ту: 8%; аланин: 7,1%.

¹⁾ Blochem. Journ. 27, 1801 (1933).

Фибрин: арг-лей-
Глобин: лейц-гис-
Лошадиный во-
Глутин: глиц-глу-
Казеин: глут-лей-
Эдестин: лейц-гл-
Легумин: глиц-гл-
Глиадин: глут-ле-
Для более исчерп-
состава протеинов, ам-
исследовательно сниж-
ением двух максимал-
Фибрин: (Arg 30% -
или P (18.7') (14'.16'
Химическая классиф-
также на взаимоотнош-
E. Abderhalden).
I. Протеины, содер-
жащие (амины).
II. Протеины, соде-
а) ве содержащие г-
б) содержащие 5%
в) не содержащие л-
кислоты (проламины).
III. Протеины, содер-
IV. Протеины, содер-
жащие (амины).
В протаминах, выдел-
содержание
Согласно Косселю с-
Сальмин — из {10 Arg +
Протамин построен
между собою при поср-
Сальмин: Aln°-(Arg-A-
-(Arg-Arg)-Aln°.
Диаргинид, вероят-
тинин (C, 18'.18') или а-
NH — CO
NH — CH.NH₂ NH
CH₂ CH₂
CH₂ CH₂
CH₂ CH₂
CH₂ CH₂
CH₂ NH
CO — NH
или
C=NH
NH

Фибрин: арг-лейц-протеин, или P [18. 7]
 Глобин: лейц-гист-протеин, или P [7. 27]
 Лошадиный волос: лейц-цист-протеин или P [7. 20]
 Глутин: глиц-глут-арг-прол-протеин, или P [1. 16. 18. 29]
 Казеин: глут-лейц-тир-лиз-протеин, или P [16. 7. 22. 14]
 Эдестин: лейц-глут-арг-протеин, или P [7. 16. 18]
 Легумин: глиц-лейц-арг-протеин, или P [1. 6. 18. 7]
 Глиадин: глут-лейц-арг-протеин, или P [16. 7. 18]

Для более исчерпывающей характеристики аминокислотного состава протеинов, аминокислоты могут быть расположены в ряд последовательно снижающихся процентных содержаний, с указанием двух максимальных величин.

Фибрин: (Arg 30% — Lr 15%) — Ls-Gt-Φ¹-Pr-Aln-Gl-Φ¹-Asp-VI Aln⁰ или P (18' · 7') (14' · 16' · 22' · 29' · 2' 1' · 21' · 15' · 5' 9' ·).

Химическая классификация протеинов может ориентироваться также на взаимоотношении между моно- и диаминокислотами (E. Abderhalden).

I. Протеины, содержащие лишь моноаминокислоты (глицин-амины).

II. Протеины, содержащие от 10 до 15% диаминокислот:

а) не содержащие глицина (альбумины),

б) содержащие 5% глицина (глобулины),

в) не содержащие лизина, но содержащие много глутаминовой кислоты (протамины).

III. Протеины, содержащие до 30% диаминокислот (гистоны).

IV. Протеины, содержащие свыше 50% диаминокислот (протамины).

В протаминах, выделенных из спермы рыб (сальмин, скомбрин, клупеин) содержание диаминокислот достигает иногда 89%.

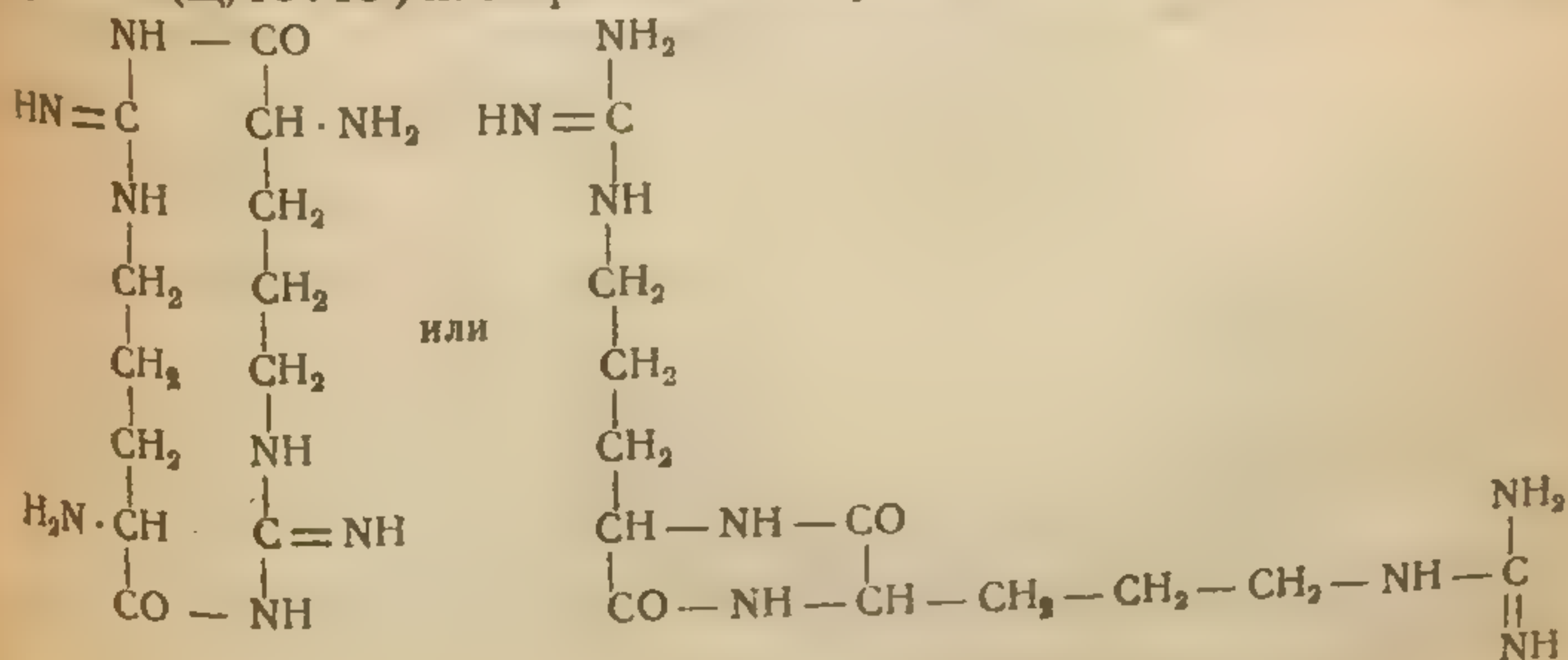
Согласно Косселю скомбрин состоит из {6 Arg + 1 Pr + 2 Aln}.

Сальмин — из {10 Arg + 2 Pr + 2 Aln⁰ + 1 VI}.

Протамин построен из диаргинидных комплексов, соединенных между собою при посредстве моноаминоацилов:

Сальмин: Aln⁰-(Arg-Arg)-VI-(Arg-Arg)-Pr-(Arg-Arg)-Pr-(Arg-Arg)-Pr-(Arg-Arg)-Aln⁰.

Диаргинид, вероятно, представляет собой циклоаргинил-аргинин (Ц, 18'. 18') или аргининангидрид (18')18 (см. формулу слева)



7. Теории строения белковой мицеллы.

Аминокислоты возникают при гидролизе белковых веществ и в самой мицелле белка находятся не аминокислоты, а иминоацилы или цвиттерионы. Для решения проблемы строения протеинов необходимо прежде всего выяснить, каким образом эти иминоацилы связаны между собой: в виде ли открытых цепей (полипептиды), или в виде циклических построений (пептинов и циклинов), или, наконец, в виде сцеплений колец посредством аминокацильных перемишек (полипептиновых мицелл или протеонов к ассоциации, мы естественно останавливаемся на выяснении строения неассоциированных протеонов, не касаясь пока тех изменений, которые может претерпевать первичный белок или протеон при своей денатурации, всегда сопровождаемой большим увеличением молекулярного веса.

Итак, прежде всего возникает вопрос, представляются ли пептины, циклины и другие циклические соединения, выделенные при частичном гидролизе белков образованиями нативными, первичными, или это суть вторичные искусственные образования наподобие аминокислот.

За первородство циклических комплексов в строении протеинов говорят следующие факты:

1) Диоксопиперазиновое кольцо испытывает распад с образованием аминокислот при действии минеральных кислот; аминокислоты и дипептиды при нагревании в автоклаве с 1 до 2-0/0-ыми растворами серной или соляной кислоты не переходят в циклодипептиды. Это может наблюдаться в ограниченной мере при нагревании дипептидов с водой в автоклаве.

При нагревании дипептидов (глицилглицина, аланил-аланина, лейцил-глицина, фенилаланилаланина, при 180° в автоклаве со слабыми минеральными кислотами (1% HCl), наблюдается следующее¹⁾.

1. Глицил-глицин в течение 3 часов не переходит в циклопептид.
2. Аланил-аланин превращается в ангидрид в количестве около 2% от взятого дипептида.

3. Лейцил-глицин ангидризуется при нагревании с водой без кислоты, в количестве 84,4%; в присутствии 0,5% HCl — в количестве 70% в присутствии 1% HCl испытывает расщепление на аминокислоты.

4. Фенилаланилаланин при нагревании с водой ангидризуется нацело; с 1% HCl весьма мало ангидризуется.

5. Глицинангидрид с 1% HCl в течение 3 часов при 180° испытывает расщепление в размере до 94,8%, в течение 2 часов — до 61,8%, в течение 1 часа — до 43,2%.

6. Аланинангидрид в тех же условиях дает расщепление в течение 3 часов 52,4%; 2 часов — 36,9%.

7. Лейцилглицинангидрид в течение 3 часов показывает расщепление на 38,7%.

8. Фенилаланилаланинангидрид дает 40,5% расщепления при 3-часовом нагревании.

9. Бензоилдиглицилглицин:
 $C_6H_5 \cdot CO - NH - CH_2 - CO - NH - CH_2 - CO - NH - CH_2 - COOH$
при нагревании в течение 10 часов при 180° с 1%-ым спиртовым раствором аммиака не испытывает ни расщепления, ни ангидризации, а только эстерируется²⁾.

¹⁾ Н. Д. Зелинский и Н. Гаврилов. Biochem. Zeitschr., 182, 11 (1927); 190, 278 (1927).

²⁾ Ch. Gräpacher. Helv. Chim. Acta, 8, 784, 1925.

по отношению к слабодерживая нередко мн. автоклаве при 180°; это в главных пептидных связях автоклава воздействия

анальную форму $CH_2 - CO$

расщеплению. Подобного

формой, в строении

встречаются, но они

Если бы под влиянием

180° в автоклаве с 1%-о-

расщепление дипептидов в

гидролизе протеина на

фракций при уд-

величение продо-

лет за собою разру-

пептинов.

2) Дипептиды отлича-

нию к гипобромиту к

Валилглицин испытывает

цикловалилглицин переход

матери в первом и во втором

а) $CH_3 - CH - CH_3$

б) $C_2H_5 - CH - NH -$

в) В. С. Садиков, Пр

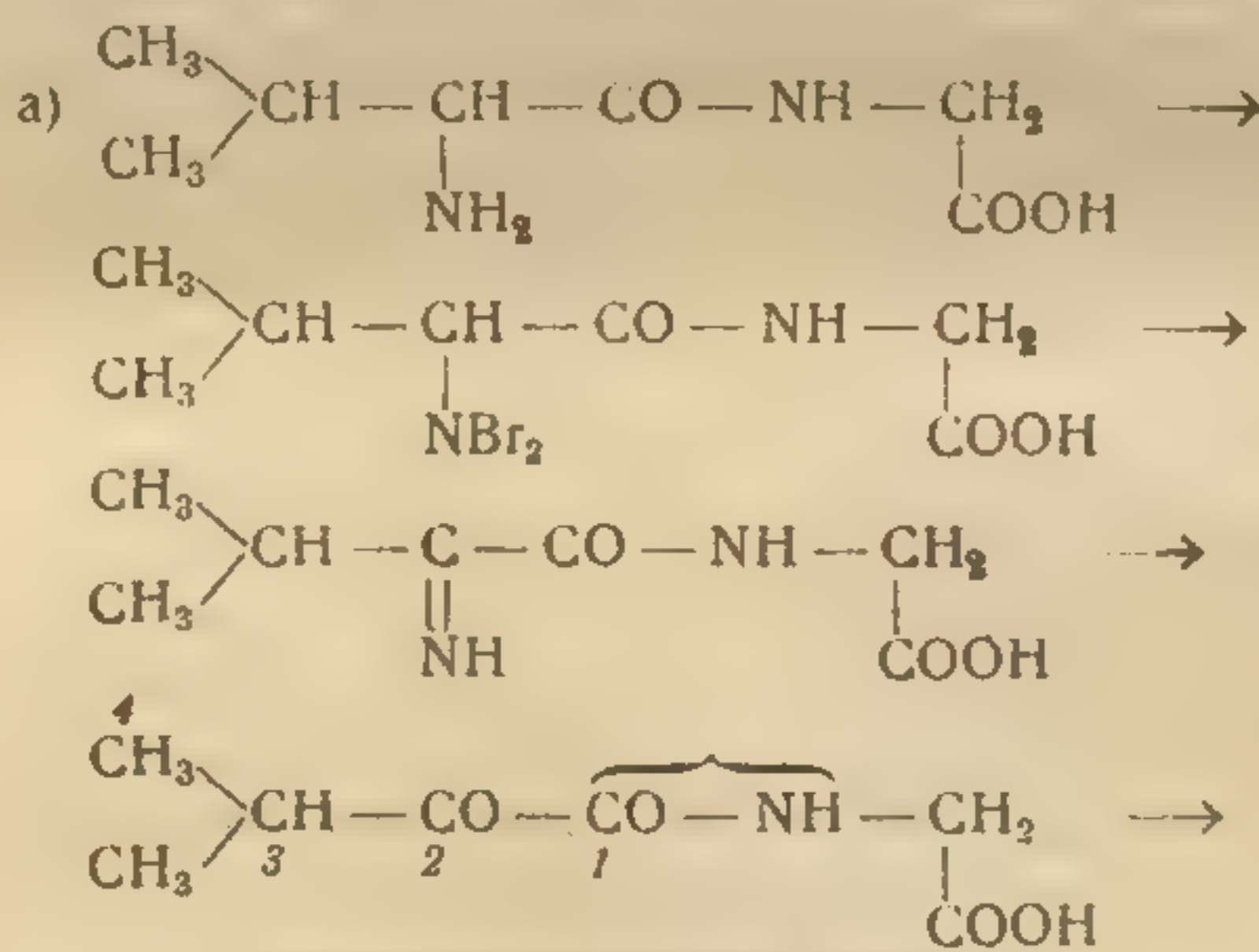
По отношению к слабым минеральным кислотам (т. е. от 1—2% и до 4%) пептиновое кольцо оказывается довольно устойчивым, выдерживая нередко многочасовое (свыше 6 часов) нагревание в автоклаве при 180°; это находит себе объяснение в том, что в протеинах пептидные связи таутомеризованы, и что только в процессе автоклавного воздействия форма $\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{NH}$ переходит

в энольформу $\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})=\text{N}$ способную к гидролитическому расщеплению. Подобного поведения не показывают полипептиды. Таким образом, в строении протеинов аминокислоты, как таковые, не встречаются, но они образуются, вторично, как одна из стадий гидролитического воздействия¹⁾.

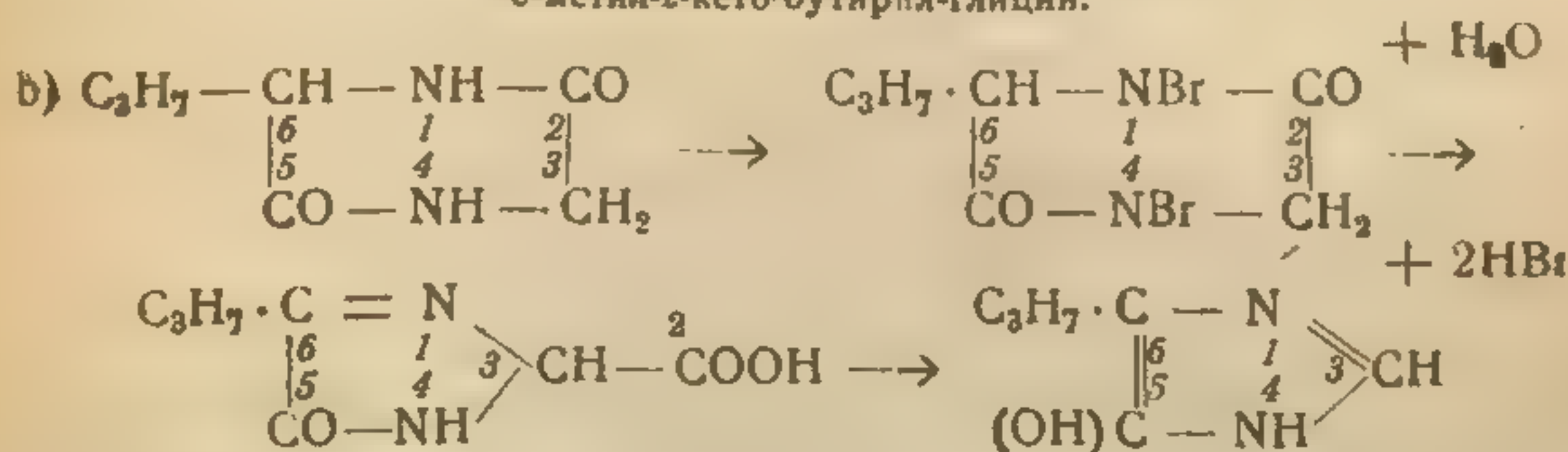
Если бы под влиянием продолжительного нагревания при 180° в автоклаве с 1%-ой соляной кислотой имело место превращение дипептидов в циклодипептиды, а не наоборот, то при гидролизе протеина наблюдалось бы увеличение выходов пептиновых фракций при удлинении времени гидролиза. На самом деле увеличение продолжительности автоклавного нагревания влечет за собою разрушение образовавшихся первоначально пептинов.

2) Дипептиды отличаются от циклодипептидов по их отношению к гипобромиту калия.

Валилглицил испытывает превращение в 3-метил-2-кетобутирилглицин, тогда как цикловалилглицин переходит в имидазоловое производное. Реакция Гольдшмидта в первом и во втором случаях протекает следующим образом:



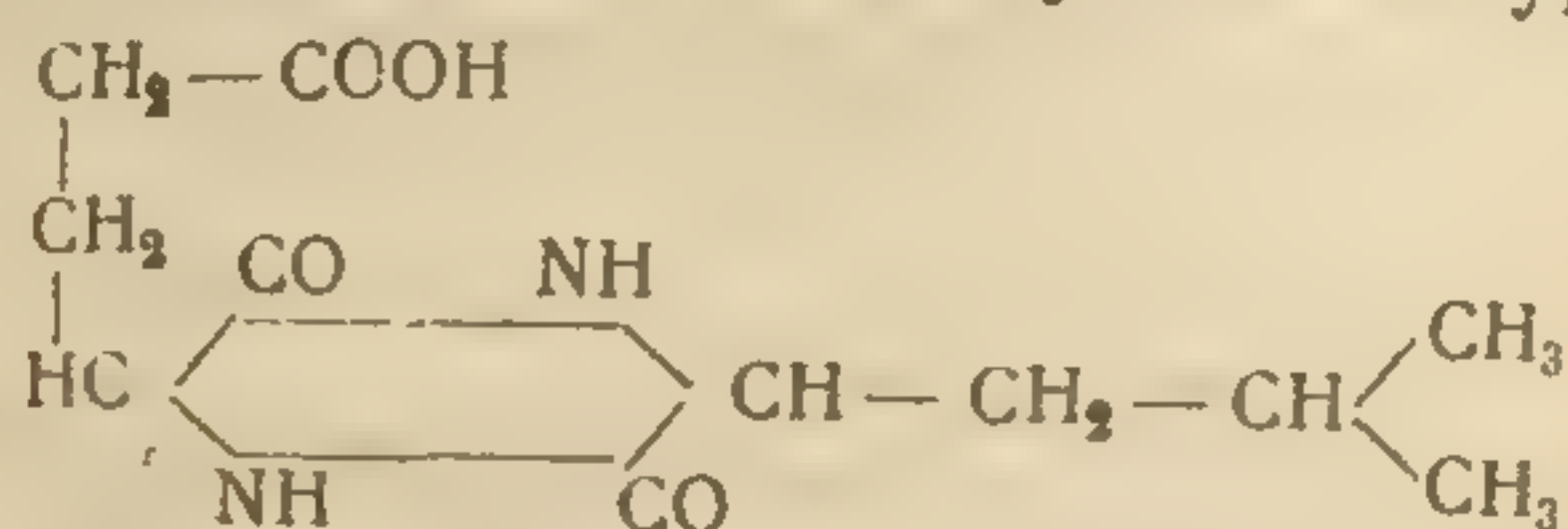
3-метил-2-кетобутирил-глицин.



¹⁾ В. С. Садиков, Проблема белка, 1933; В. С. Садиков. Новые пути исследования белковых веществ; Природа, 1933; В. Садиков. Происхождение белка в связи с проблемой химического происхождения жизни. Социалистическая Реконструкция и Наука (Сорена) 1934; В. С. Садиков. На новом этапе исследования белков, Успехи биологической химии, 1934.

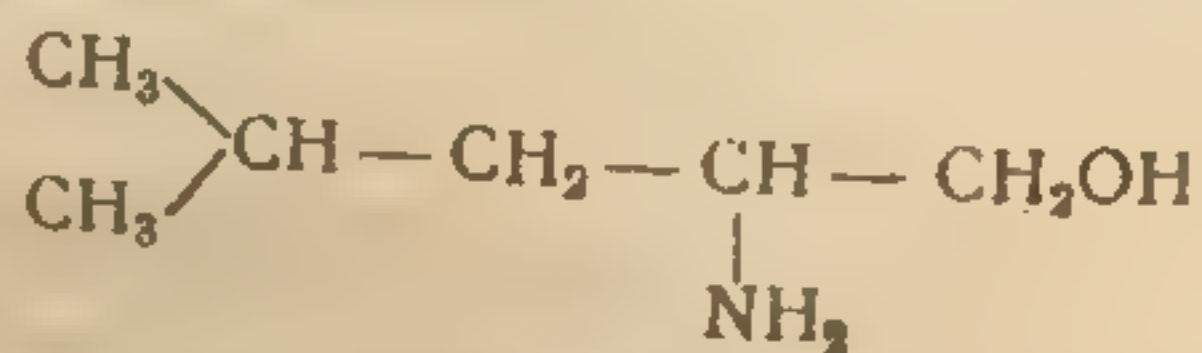
Вероятность нахождения диоксопиперазинового кольца в строении генинных протеинов находит себе подтверждение еще в следующих случаях:

1) При переваривании оксигемоглобина желудочным соком был найден лейцинангидрид или (Ц. 7'. 7') (С. Салазкин); при действии панкреатина на эдестин было получено то же соединение (Abderhalden и Komm), а также при триптическом переваривании желатины (Levene). Глиадин при триптическом переваривании дает циклолейцилглутаминовую кислоту, или (Ц. 7'. 16')

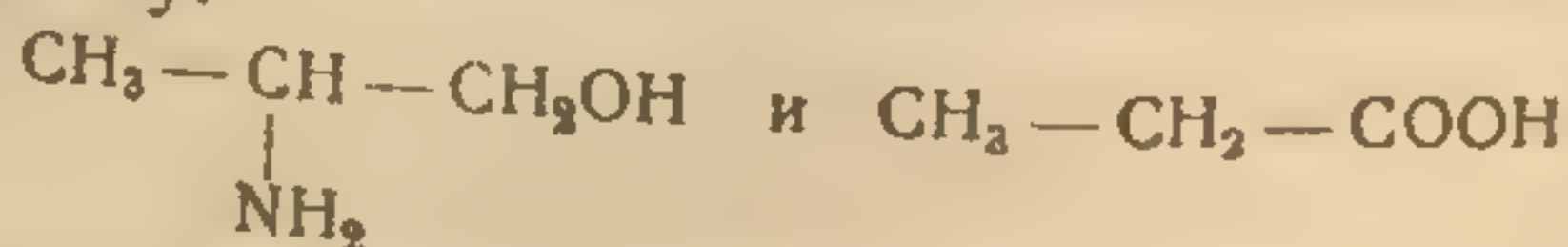


2) Динитрохлорбензол реагирует с NH_2 -группой пептидов и с NH -группой диоксопиперазинов, но не реагирует с NH -группой пептидов (Abderhalden и Stix). Точно таким же образом действует фенилизоцианат (Lüdtke), образуя замещенные уреиды. Для изолирования диоксопиперазинов из белка возможно применение реакции конденсации с ароматическими альдегидами и особенно с нитробензальдегидом (M. Bergmann и L. Zerwas).

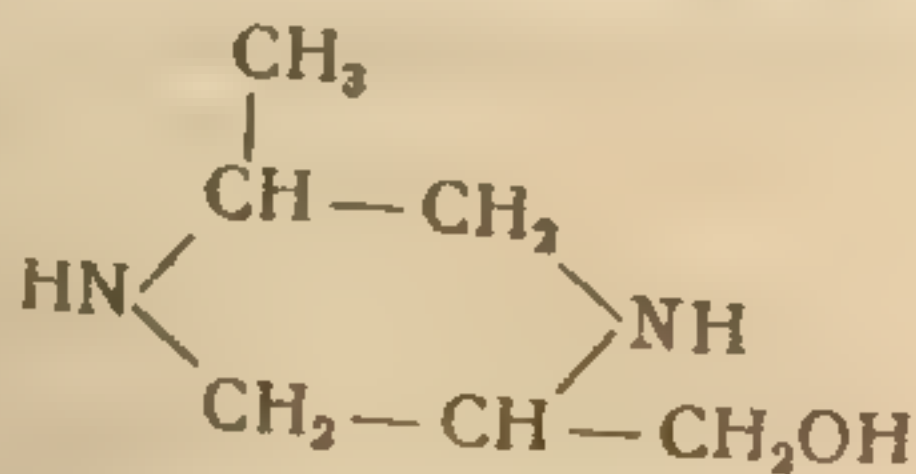
3) При действии натрия в амиловоалкогольном растворе на диоксопиперазины и на шелковый пептон происходит образование летучих с водяным паром пиперазинов (Abderhalden и Stix). При редукции аминокислот и пептидов пиперазинов не образуется, а возникают оксиалкиламины; например, лейцил-глицил дает γ -метил- α -оксиметилбутиламин:



dl-аланилглицин превращается в α -оксиметилэтиламин, и пропионовую кислоту:

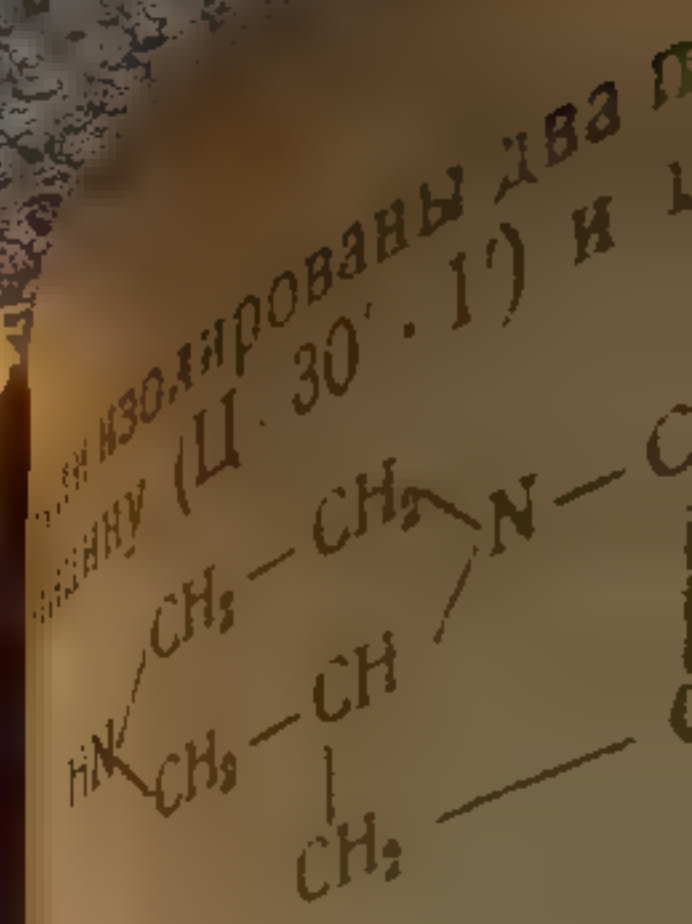


Из шелкового фиброина были таким путем выделены: метилпиперазин и 3-метил-6-оксиметилпиперазин, отвечающий циклоаланилсерину:



Кроме того из фиброина было получено пиперазиновое производное, состоящее из 4 аминокислот ($2\text{Gl} + 1\text{Alp} + 1\text{P}^1$), не дающее Милоновой реакции, несмотря на присутствие фенильной группы.

Из желатины после ее обработки натрием и амиловым спиртом, экстракции хлороформом и превращении в фенилизоцианаты



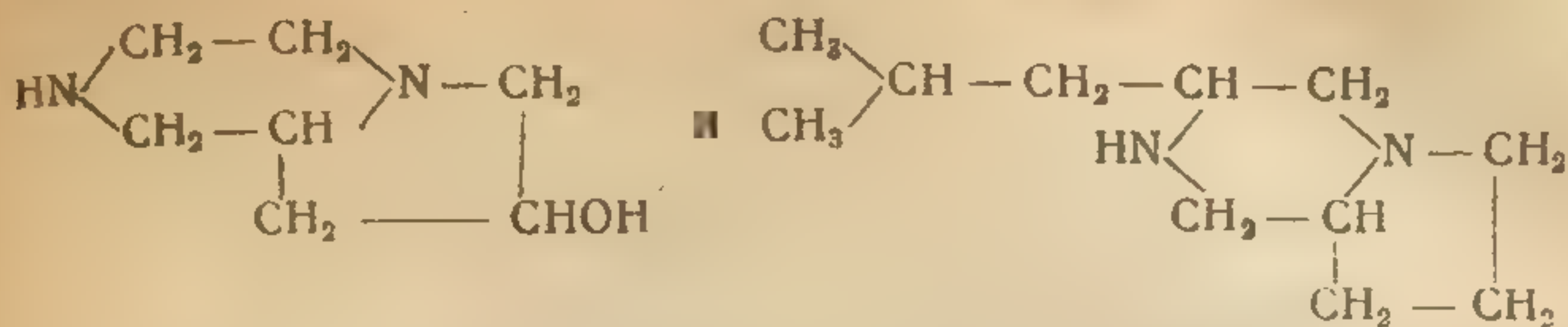
В настоящее время
...относительно стр
...следующие
...циклического стр
...пептиновых коле
...циклов (цикл
...не две, а н
...пирролинов
...полиперионов ко
...строении белка так
...исключало бы совме
...уреидное строение
...подтверждаемые н
...уреидо- α -амино кисл
...Несколько ближе

Продукты ани

При безводном ре
...амиловоалкогольном рас
...этилированных про
...альбумины) были
...циклических проду
...В строении белка
...стероциклических к
...кислоты и полипепти
...тавуют в протеинах,
...пирролидоновых ил
...Loensegaard не счита
...ых связей: — $\text{NH} -$
...группа — $\text{NH} -$ не ре
...расщеплении белка
...расщеплении больш
...ескислородных пр
...должны были бы во
...обладающем числе,
...нейшие компоненты
...Реакция между т
...рение в присутстви

¹⁾ E. Wrede, E. Bru

были изолированы два пиперазина, отвечающие циклооксипролил-глицину (Ц · 30' · 1') и циклопролил-лейцину (Ц · 29' · 7'):



В настоящее время строение белковых веществ еще нельзя считать окончательно разъясненным. Из существующих воззрений относительно строения белковой мицеллы нужно отметить следующие моменты: 1) наибольшее вероятие наличия циклического строения, а именно, из диоксопиперазиновых или пептиновых колец; 2) участие также иного рода многочисленных циклов (циклинов) и полициклинов, дающих при расщеплении не две, а несколько аминокислот; 3) наличие пирроловых, пирролиновых, пирролидоновых, пиперидиновых и гомопиперидиновых колец (теория Troensegaard'a); 4) участие в строении белка также ациклических полипептидных цепей, что не исключало бы совместного нахождения тех или иных циклов. 5) уреидное строение белковой мицеллы, допускаемое Brigl'em и подтверждаемое новейшим нахождением в составе белков ω-уреидо-α-амино кислот (см. выше стр. 142).

Несколько ближе коснемся гипотезы Troensegaard'a.

Продукты ангидридного расщепления белков¹⁾.

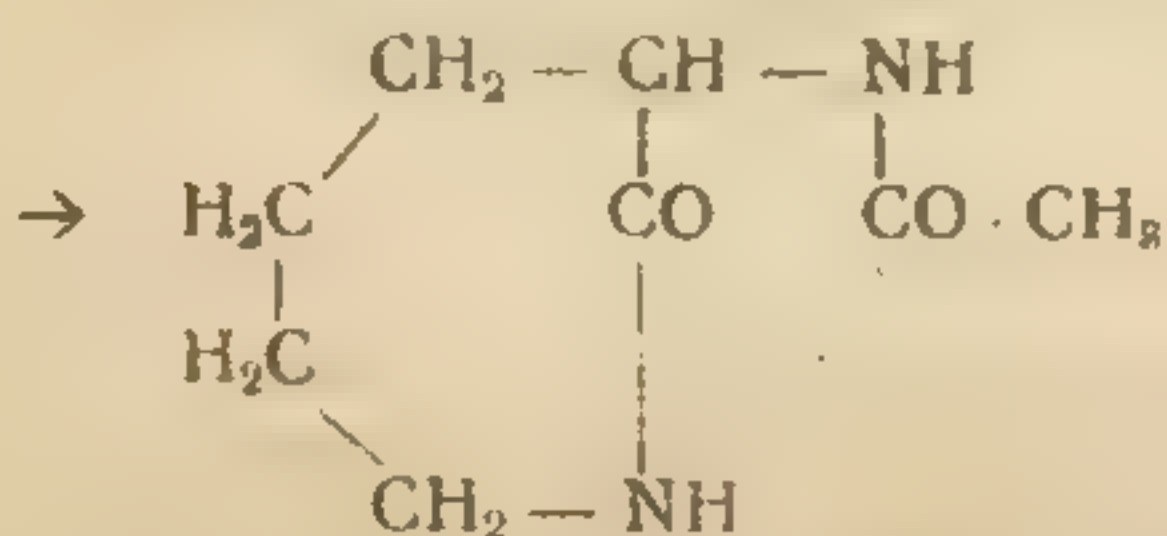
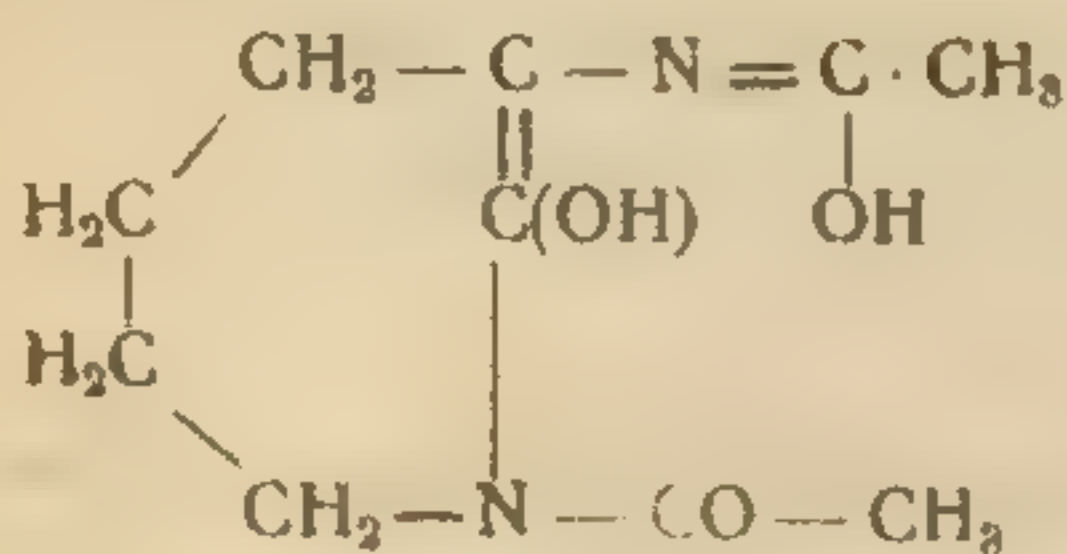
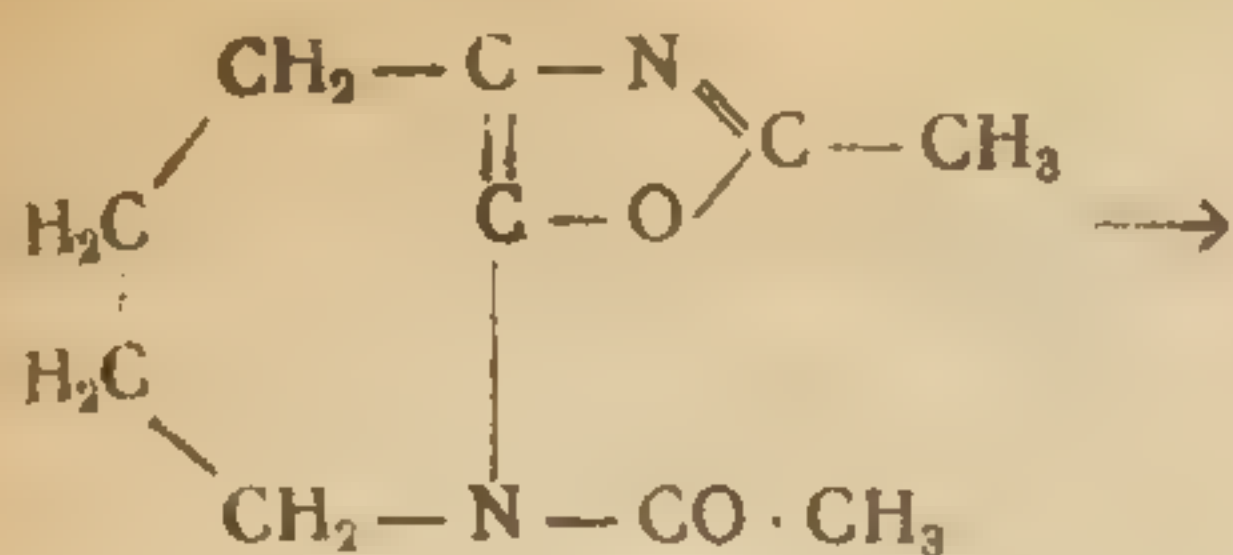
При безводном редукивном расщеплении (натрием в амилловоалкогольном растворе) предварительно метилированных и ацетилированных протеинов (глиадин, желатина, казеин, кровяные альбумины) были получены многочисленные фракции гетероциклических продуктов.

В строении белка Трензегард допускает наличие комбинации гетероциклических колец (пиррольных) с бензольным. Аминокислоты и полипептиды согласно его воззрению не предсуществуют в протеинах, а возникают вторично при расщеплении пирролидоновых или пирролоновых (кетопирроловых) колец. Troensegaard не считает доказанным предсуществование пептидных связей: —NH—CO, ибо ни оксогруппа —CO— ни имидогруппа —NH— не реагируют с иодистым метилом, тогда как при расщеплении белка в присутствии иодистого метила происходит присоединение большого числа метиловых групп. При редукивном расщеплении образуется лишь небольшое количество бескислородных продуктов, тогда как из диоксопиперазинов должны были бы возникать бескислородные пиперазины в преобладающем числе, если бы диоксопиперазины составляли главные компоненты строения белков.

Реакция между триптофаном и альдегидами испытывает ускорение в присутствии производных пирролидина и пиррола. На

¹⁾ E. Wrede, E. Bruch, W. Keil, Zeit. physiol. Chem., 200, 133, 203, 286 (1931).

7) $C_{10}H_{14}N_2O_2$ — ацетилдери́ват лизина, представляющий собою сочетание гомопиперидинового и азлактонового колец:



При нагревании казеина в резорцине при $130^{\circ} - 150^{\circ}$ в течение 3 — 5 часов А. Fodor и S. Kuk¹⁾ получили вещество, имеющее состав $C_{41}H_{67}N_9O_{12} \cdot 2H_2O$, представляющее собою ассоциированный двойной тетрапептид из пролилпирролидонилаланиллейцина и из пролилпирролидониллизиллейцина.

Получен ряд фракций, одинаковых по составу, но отличающихся по молекулярному весу. Такие ассоциаты Fodor называет акропептидами.

Акропептид легко расщепляется панкреатином и трудно расщепляется пепсином.

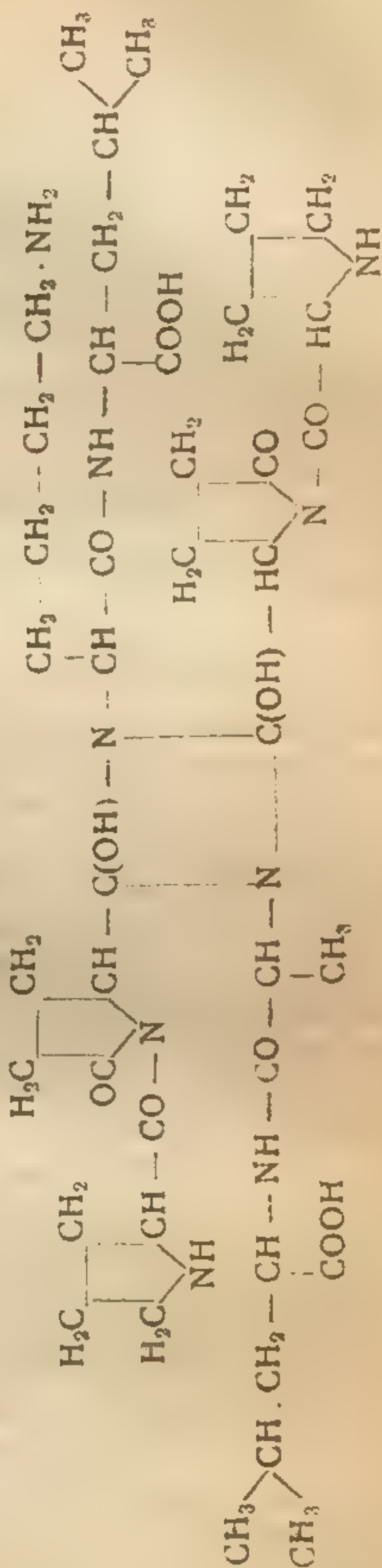
Ассоциация обусловливается таутомерией группы $-\text{CO}-\text{NH}-$ в группу $-\text{C}(\text{OH})-\text{N}-$

с образованием свободных связей.

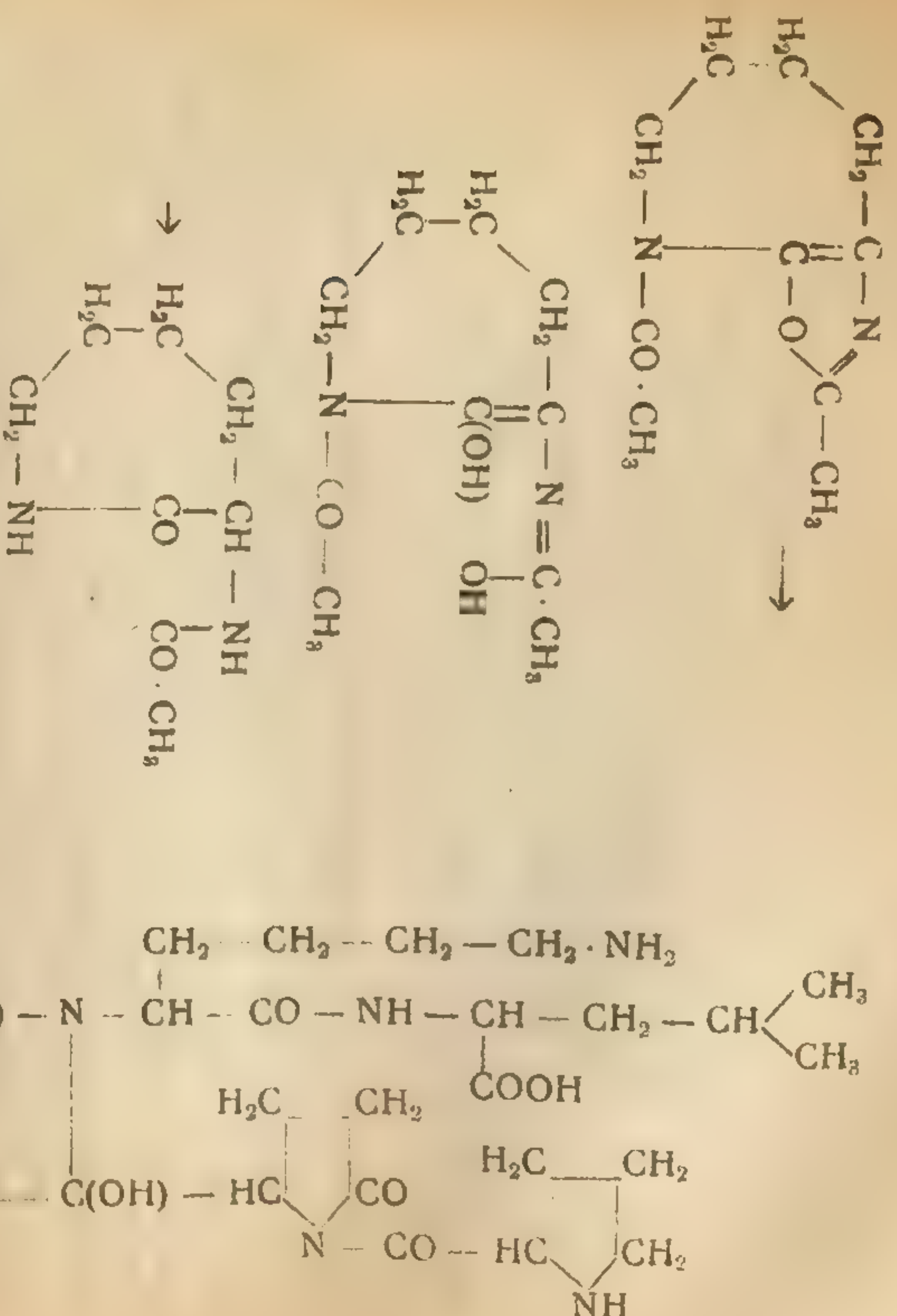
При нагревании желатины с безводным глицеролом при 130° получен продукт, образующий трипептидную кальциевую соль состава $(C_{31}H_{48}N_9O_{12})_2Ca$. Этот трипептид является продилаланил-аланином и входит в строение акропептидного ассоциато-комплекса (A. Fodor и S. Kuk)²).

¹⁾ Biochem. Zeit., **245**, 350 (1932).

²) Biochem. Zeit., **262**, 69 (1933); **228**, 315 (1930); **209**, (1928); Zeit. physiol. Chem. **171**, 222 (1927).



7) $C_{10}H_{14}N_2O_2$ — ацетилдериват лизина, представляющий собою сочетание гомопиридинового и азлактонового колец:



При нагревании казеина в резорцине при 130° — 150° в течение 3—5 часов А. Fodor и S. Kuk¹⁾ получили вещество, имеющее состав $C_{41}H_{67}N_9O_{12} \cdot 2H_2O$, представляющее собою ассоциированный двойной тетрапептид из пролилпролидонилаланиллейцина и из пролилпролидониллизиллейцина.

Получен ряд фракций, одинаковых по составу, но отличающихся по молекулярному весу. Такие ассоциаты Подол называет акропептидами.

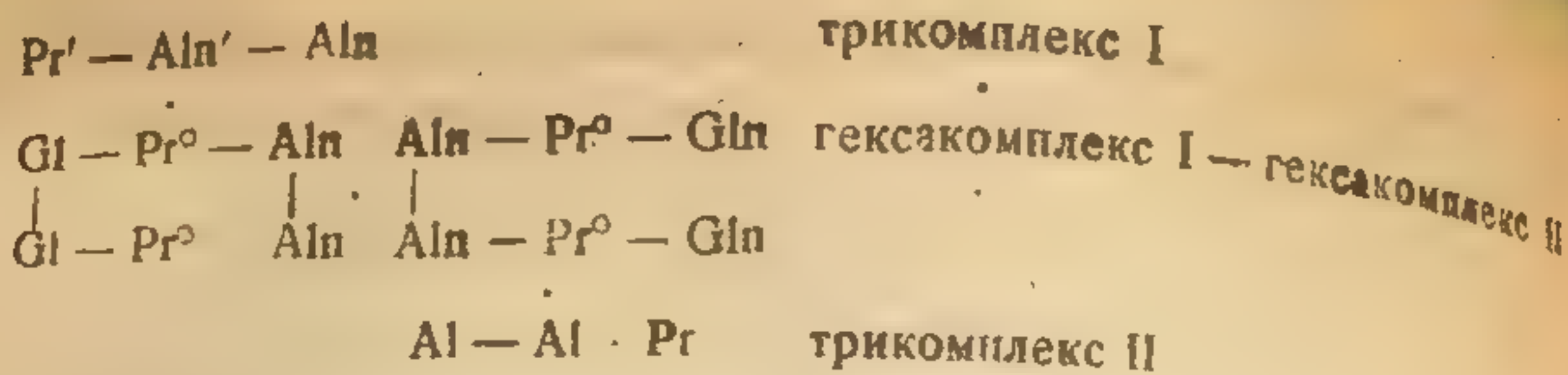
Акропептид легко расщепляется панкреатином и трудно расщепляется пепсином.

Ассоциация обуславливается таутомерией группы —CO—NH— в группу —C(OH)—N— с образованием свободных связей.

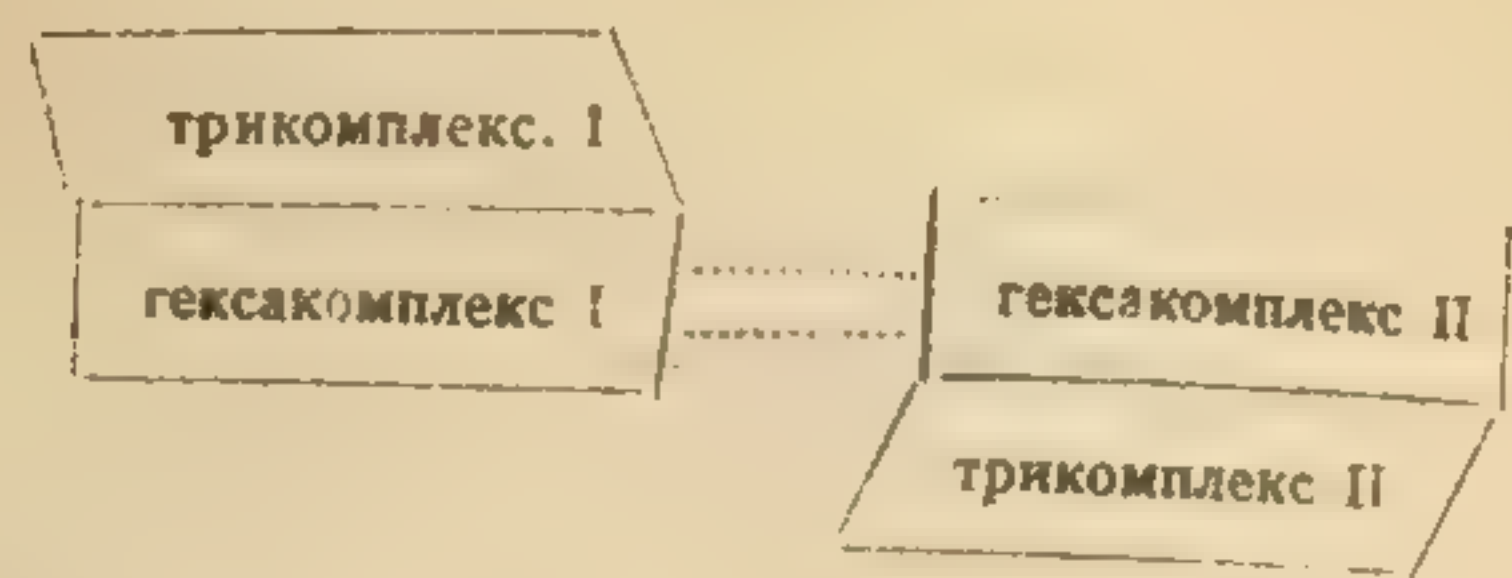
При нагревании желатинны с безводным глицеролом при 130° получен продукт, образующий трипептидную кальциевую соль состава $(C_{31}H_{48}N_9O_{12})_2Ca$. Этот трипептид является пролигаламинил-аланнином и входит в строение акропептидного ассоциато-комплекса (А. Fodor и S. Kuk²⁾).

¹⁾ Biochem. Zeit., **245**, 350 (1932).

²⁾ Biochem. Zeit., **262**, 69 (1933); **228**, 315 (1930); **209**, (1928); Zeit. physiol. Chem. **171**, 222 (1927).



или



Раскрытие пептинового кольца энзимами.

Вопреки предположениям Э. Фишера о полном расщеплении белков в кишечном тракте до аминокислот, Е. Лондон мог обнаружить в хилусе не более 7% аминокислот; главнейшее содержание хилуса состоит из полипептидов и, вероятно, также из циклопептидов и пептонообразных веществ. Резорбируясь кишечной стенкой, аминокислоты и пептиды испытывают дальнейшее синтетическое усложнение, тогда как циклопептиды (цикло-глицилглицин) проходят без изменений. Для усвоения организмом, следовательно, нет необходимости в расщеплении диоксопиперазинового кольца, ибо циклопептиды, поступая в печень, превращаются в ней в дальнейшие продукты синтеза. Циклопептиды как вещества усвояемые печенью, следует считать веществами натуральными. Следующий этап синтеза совершается в органах, строящих при помощи специфических органных энзимов специфические своеобразные протеины из материала подготавливаемого в печени.

При наличии избытка пептидных молекул кишечная стенка способна их пропускать; затем они задерживаются в печени в гораздо большей степени, чем в других органах. R. Martens¹⁾ называет эту способность пексической (задерживающей) функцией печени, которая предшествует функции синтеза.

При абсорбировании 500 мг пептона на кило веса полипептиды переходят в воротную вену; спустя 30 минут после поступления пептона в кишечник не наблюдается однако увеличения полипептидов в крови периферических венозных сосудов, все полипептиды задерживаются печенью. Увеличение пептидного азота в крови, спустя 60 и 120 минут, обусловлено синтезом полипептидов из пептидов и аминокислот.

При гепатите, вызванном инъекцией окиси тория, а также при иктерусе (желтухе) нарушается пексическая функция печени.

При нагревании лейцилглициллейцина с глицеролом образуется соединение, дающее положительную нингидриновую реакцию и реакции на ангидриды, при отрицательной биурето-

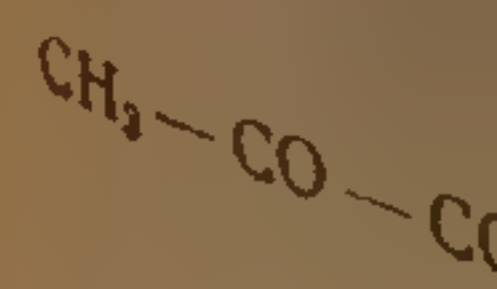
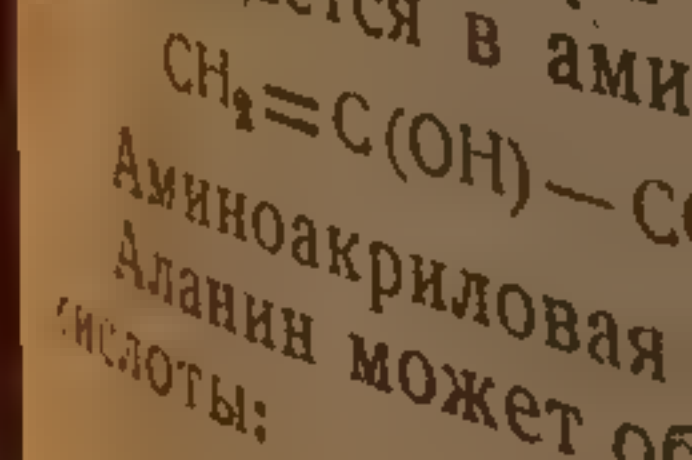
¹⁾ Bull. Sol. Chim. Biol., 15, 369, (1933); Н. Кочнева. Pflügers Archiv, 218, 635, (1928).

вой реакции (Е. Абдерхальбен). Действие циклолейцилглицерина с аминокислотами в процессе расщепления трипсинкиназой не дает диоксопиперазина. При действии трипсина на циклоглицин образуется трипептид, который подтверждает довод (Е. Абдерхальбен). При действии трипсина на циклоглицин образуется циклоглицинглицилглицин. Главным условием раскрытия пептидного кольца энзимами является наличие в боковой цепи карбоксильной группы (Schwab).

Происхождение

Пути синтеза аминокислот мало выяснены, но в основном так:

а) Синтез моноаминов. Пирувидовая (пир) образующаяся из метилгруппы, являясь первым звеном при превращении в аминокислоты:



¹⁾ Ber. deut. chem. Ges., 56, 568 (1932).
²⁾ Zeit. physiol. Chem., 212, 61 (1932).
³⁾ Там же 212, 61 (1932).
⁴⁾ Journ. Biochem., 1, 1 (1932).

вой реакции (E. Abderhalden и E. Schwab)¹⁾. Оно имеет строение лейцилциклолейцилглицина. Подобное соединение 2-5-диоксопиперазина с аминокислотой получается при ступенчатом расщеплении протеинов (E. Abderhalden и E. Komm)²⁾. Лейцилциклоглицилсерин атакуется эрепсином, при чем отщепляется лейцин. Трипсинкиназа не действует на циклопептид.

Диоксопиперазиновое кольцо испытывает лабильзацию при присоединении аминокислоты: *l*-лейцилциклоглицил-*l*-тирозин, *l*-лейцилциклоглицил-*l*-лейцин и лейцилциклоглицилсерин расщепляются энзимами и слабыми щелочами с разрывом кольца и образованием трипептидов. Эти данные устраняют воззрение о недоступности 2-5-диоксопиперазинов воздействию энзимов и подтверждают доводы в пользу циклического строения протеинов (E. Abderhalden и E. Schwab³⁾).

При действии трипсина и трипсинкиназы испытывают расщепление: циклоглициласпарагиновая кислота, циклоглицилглутаминовая кислота, циклоаспарагиниласпарагиновая кислота.

Циклоглицилглицин, пирролидонкарбоновая кислота, пирролидонкарбоновый амид не расщепляются ни трипсинкиназой, ни какими-либо иными энзимами.

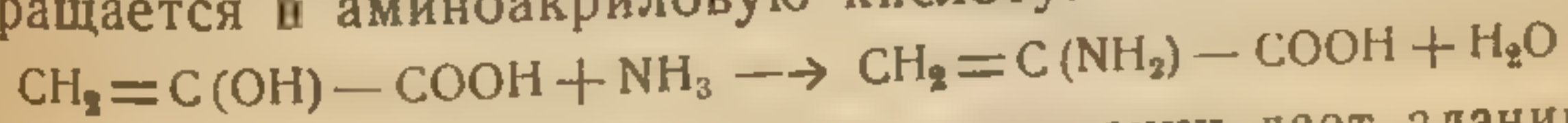
Главным условием для расщепления диоксопиперазинового кольца энзимами является наличие в боковой цепи свободных карбоксилов или карбоновых амидов (Takashi Ishiyama)⁴⁾ или наличие в боковой цепи аминокислотного остатка (Abderhalden и Schwab).

Происхождение аминокислот и белков у растений.

Пути синтеза аминокислот, осуществляемые в растениях, еще мало выяснены, но в общем могут быть намечены следующим образом:

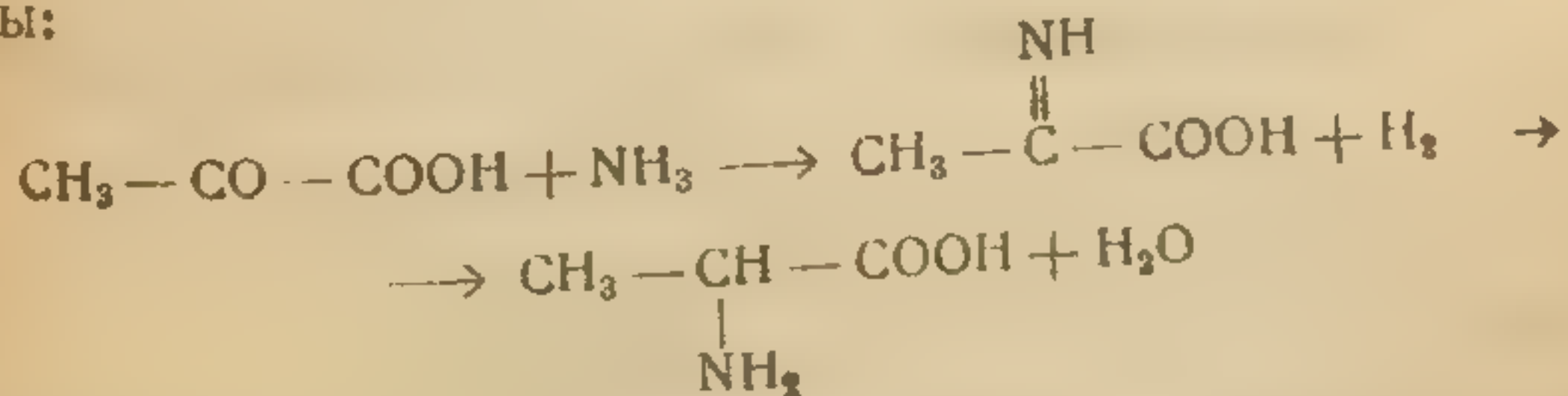
а) Синтез моноаминокислот.

Пирувиновая (пировиноградная) кислота: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})-\text{COOH}$, образующаяся из метил-глиоксаля, который считается промежуточным звеном при фото-синтезе сахаридов, при аминировании превращается в аминокриловую кислоту:



Аминокриловая кислота при гидрировании дает аланин.

Аланин может образоваться и при аминировании пирувиновой кислоты:



¹⁾ Ber. deut. chem. Ges. **65**, 1747 (1932); Bergmann и Föhr. Biochem. Zeit. **250**, 568 (1932). Zeit. physiol. Chem. **148**, 254 (1925).

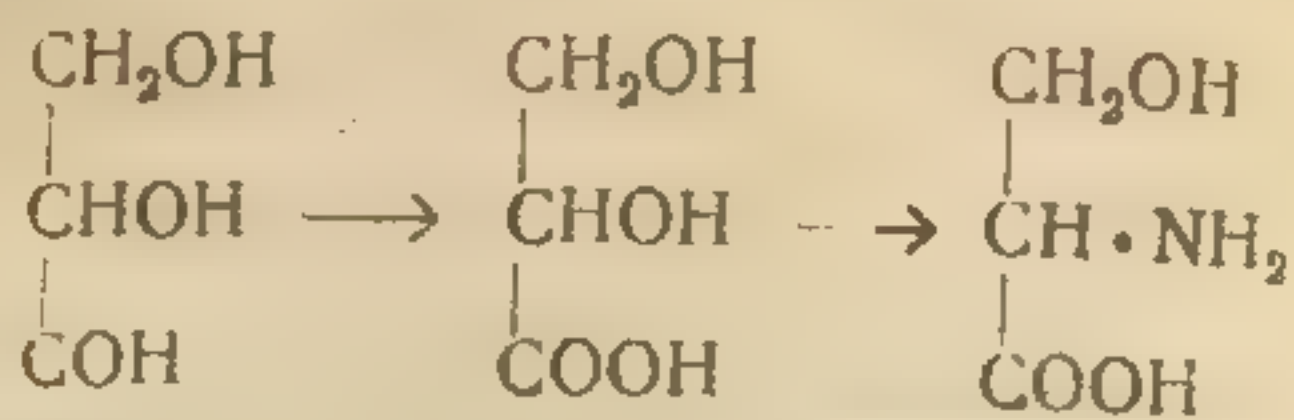
²⁾ Zeit. physiol. Chem. **136**, 134 (1924).

³⁾ Там же **212**, 61 (1932).

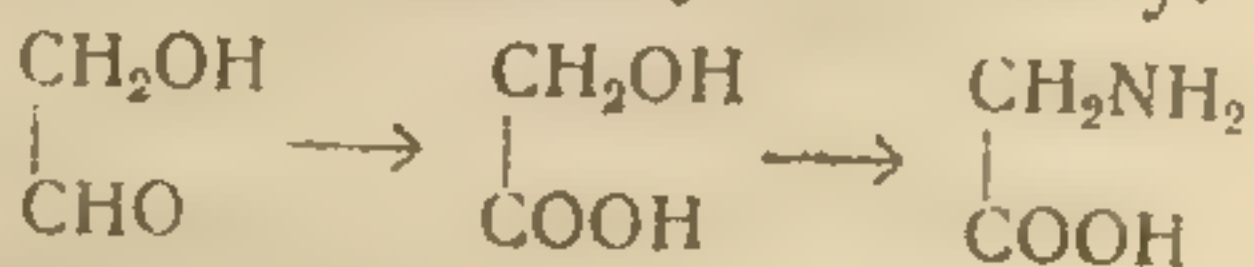
⁴⁾ Journ. Biochem., **17**, 285 (1933).

Мы знаем, что большинство аминокислот протеинолизата можно рассматривать как производные аланина (фенилаланин, оксифенилаланин, индолилаланин, имидазолилаланин и т. д.).

Серин может образоваться из глицерозы, продукта альдольной конденсации муравьиного альдегида, при аминировании глицериновой кислоты:

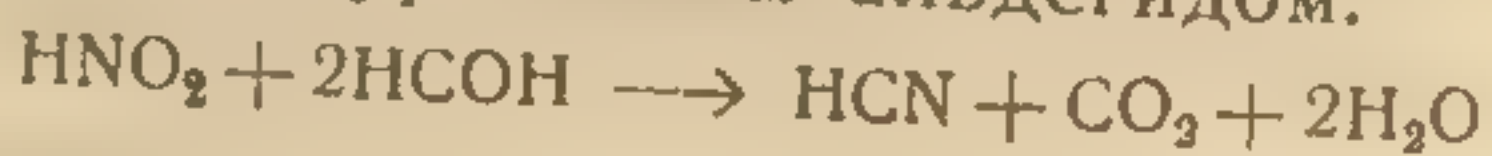


Аналогичным образом может возникнуть гликоколь через гликолевый альдегид и гликолевую кислоту:

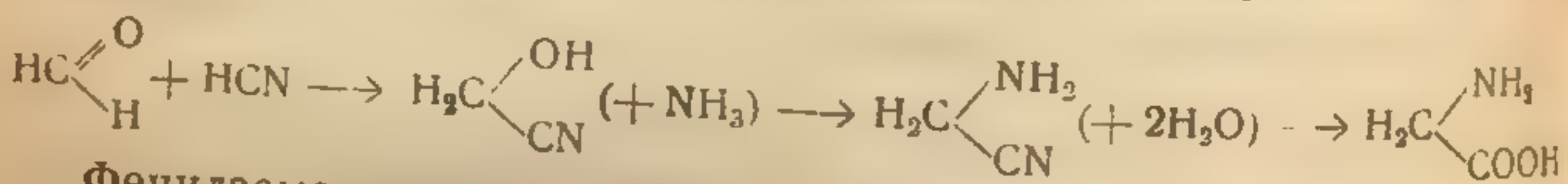


При фотосинтезе образуются, помимо муравьиного альдегида, многочисленные более сложные альдегиды, как-то ацетальдегид, пропионовый, изомасляный, изовалериановый и т. д. Так как образование синильной кислоты в растениях не подлежит сомнению, то вполне возможны синтезы многих аминокислот по типу циангидринового.

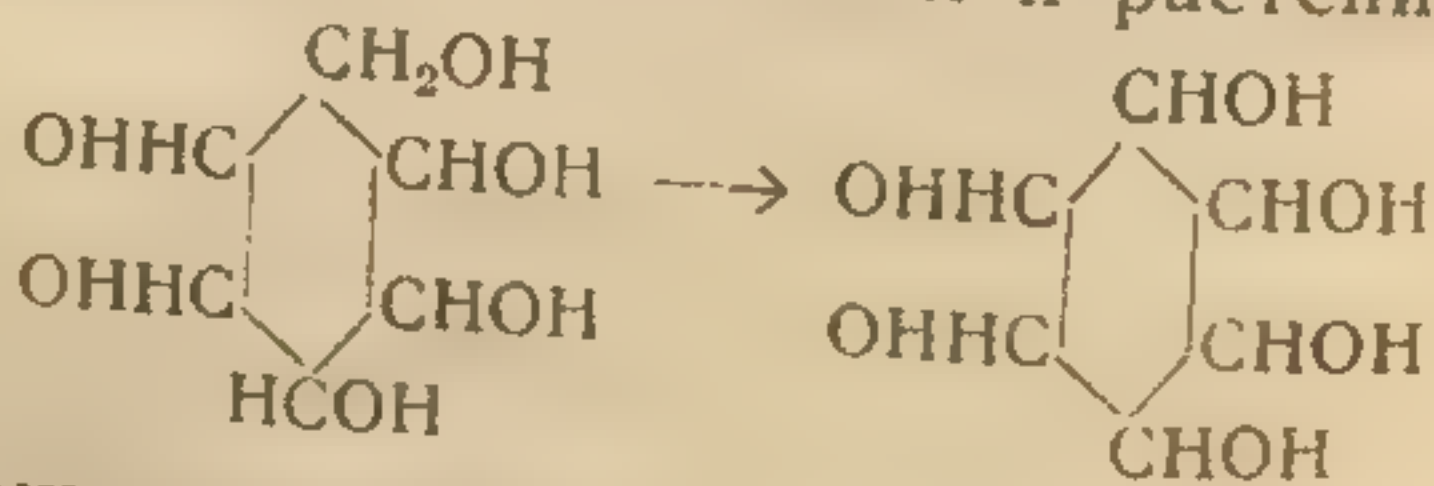
Синильная кислота может образоваться при взаимодействии азотистой кислоты с муравьиным альдегидом:



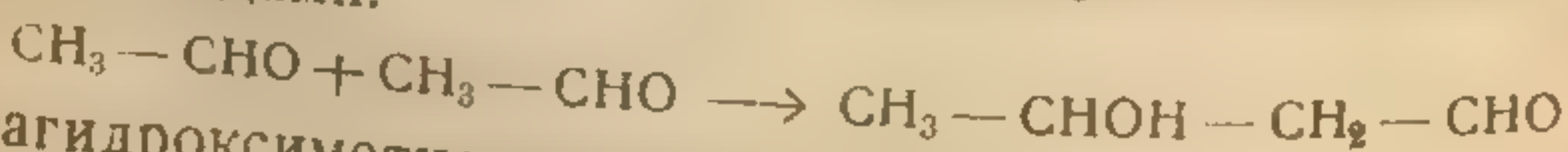
Из муравьиного альдегида и цианистого водорода возникает гликоколь:



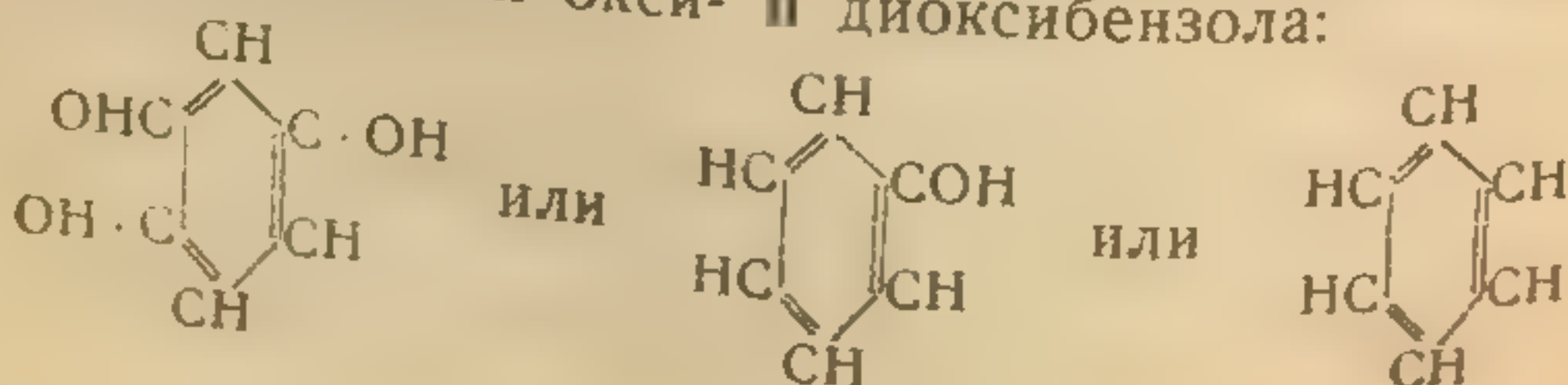
Фенилзамещенные аминокислоты (фенилаланин, тирозин, диоксифенилаланин, диодтирозин) берут бензольное ядро из продуктов биодинамического преобразования глюкозы. На промежулке между глюкозой и бензолом находится гексагидробензол или инозитол, найденный в животных и растениях:



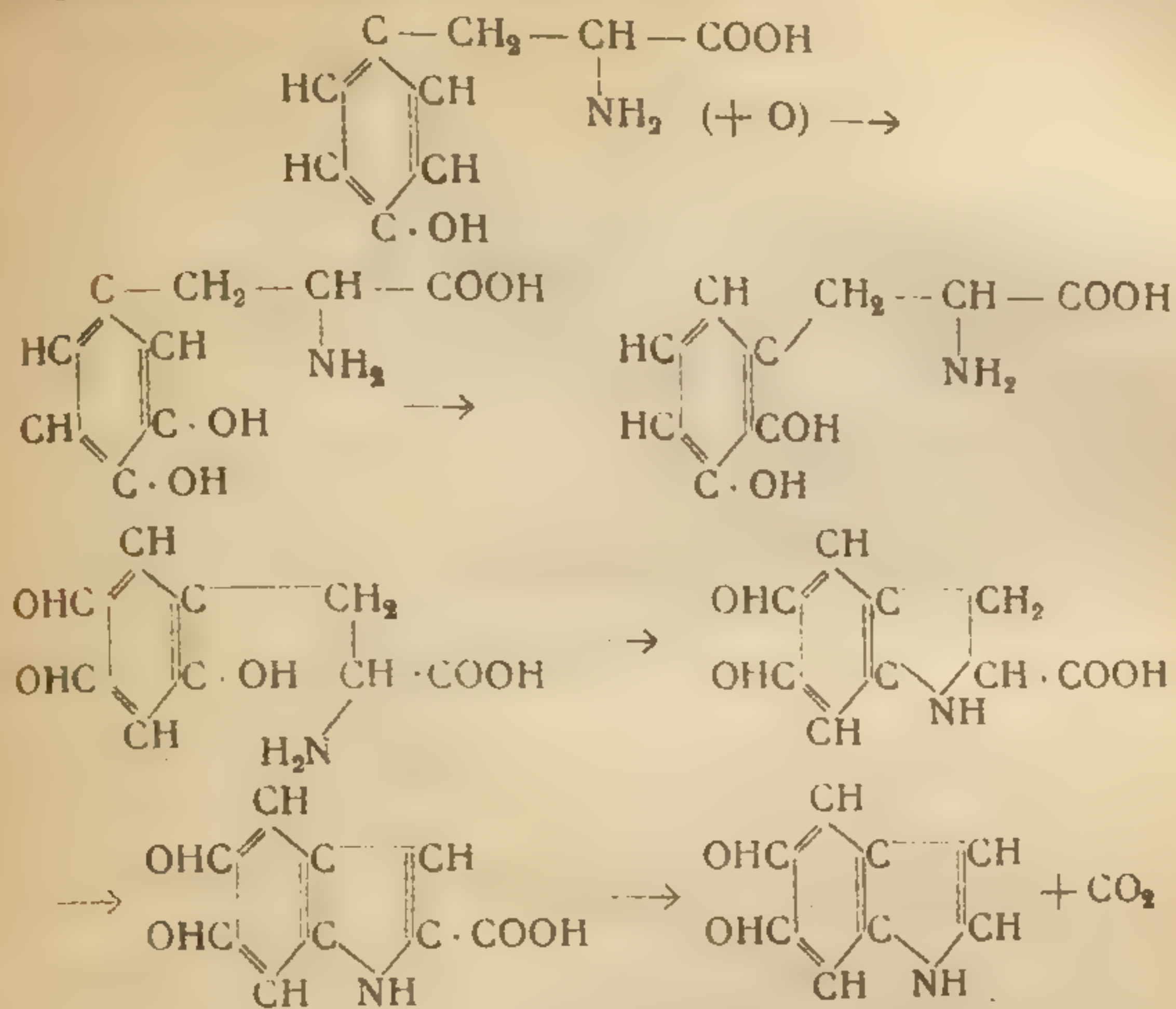
Эта конденсация напоминает альдольную конденсацию между двумя альдегидами:



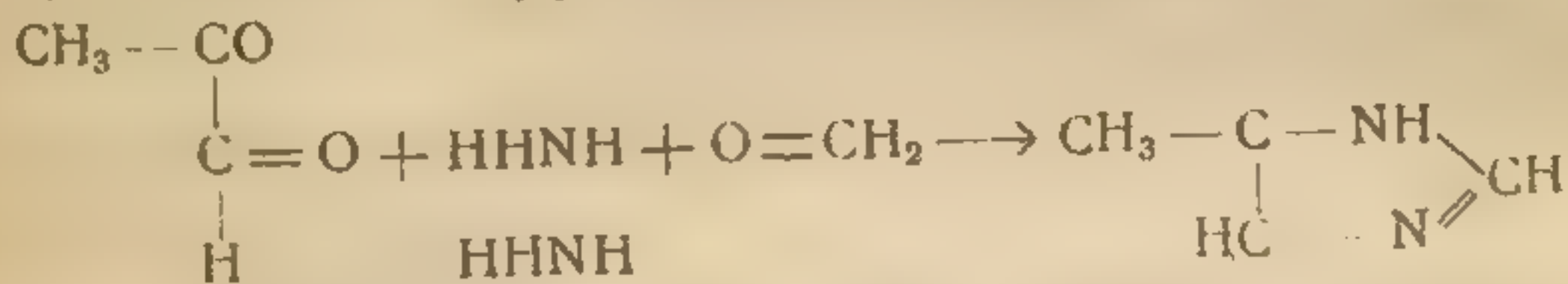
Гексагидроксиметиленовое кольцо испытывает редукцию до гексагидрометилена или окси- и диоксибензола:



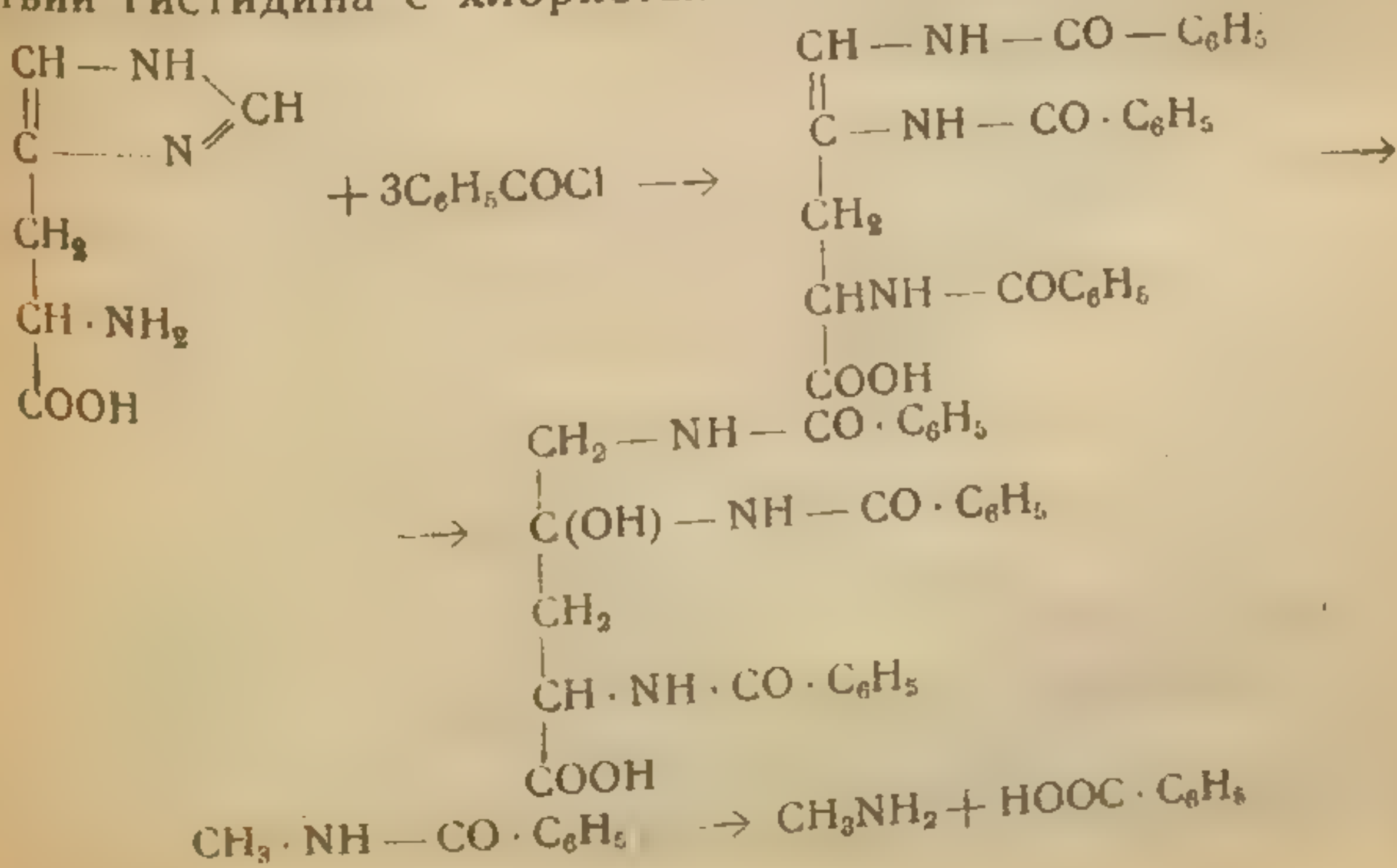
Тирозин под влиянием окислительных ферментов преобразуется в индольное производное. При действии тирозиназы на тирозин согласно Rapper'y, образуются 5-6-дигидроксииндол и 5-6-дигидроксииндол-2-карбоновая кислота:

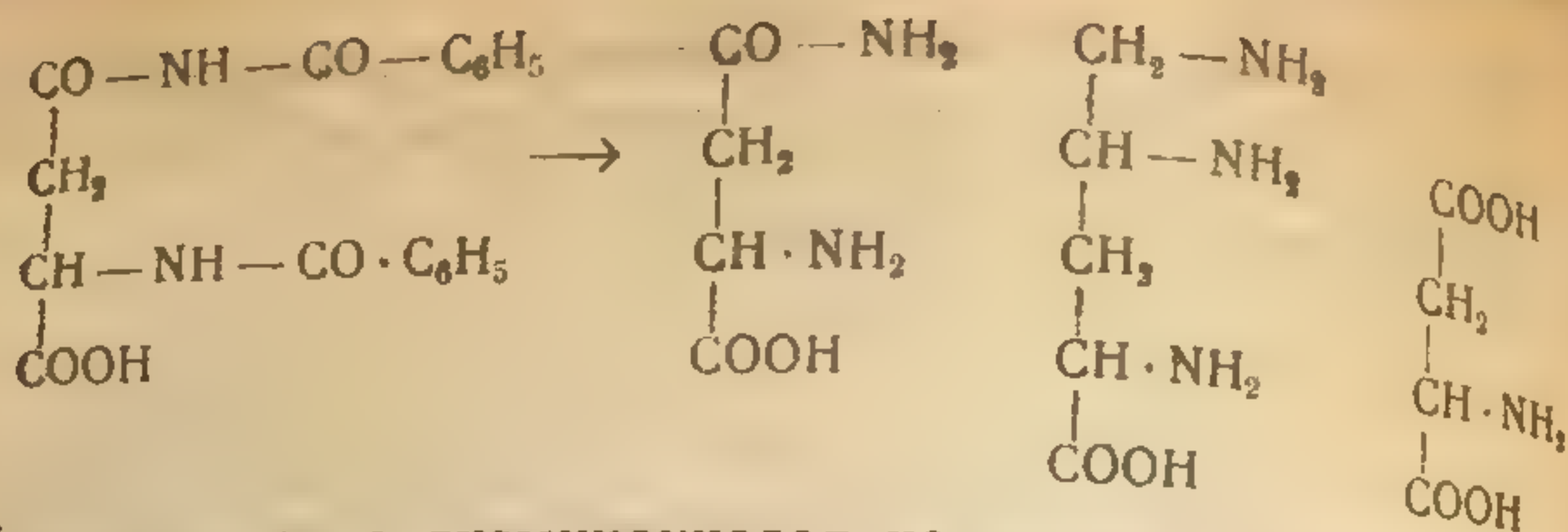


Имидазоловое кольцо синтезируется в растениях из метилглиоксаля, аммиака и муравьиного альдегида:



Имидазолиламинопропионовая кислота, или гистидин, способна превращаться в триаминовалериановую кислоту, а затем в аспарагин. Эта реакция может быть воспроизведена при взаимодействии гистидина с хлористым бензоилом:

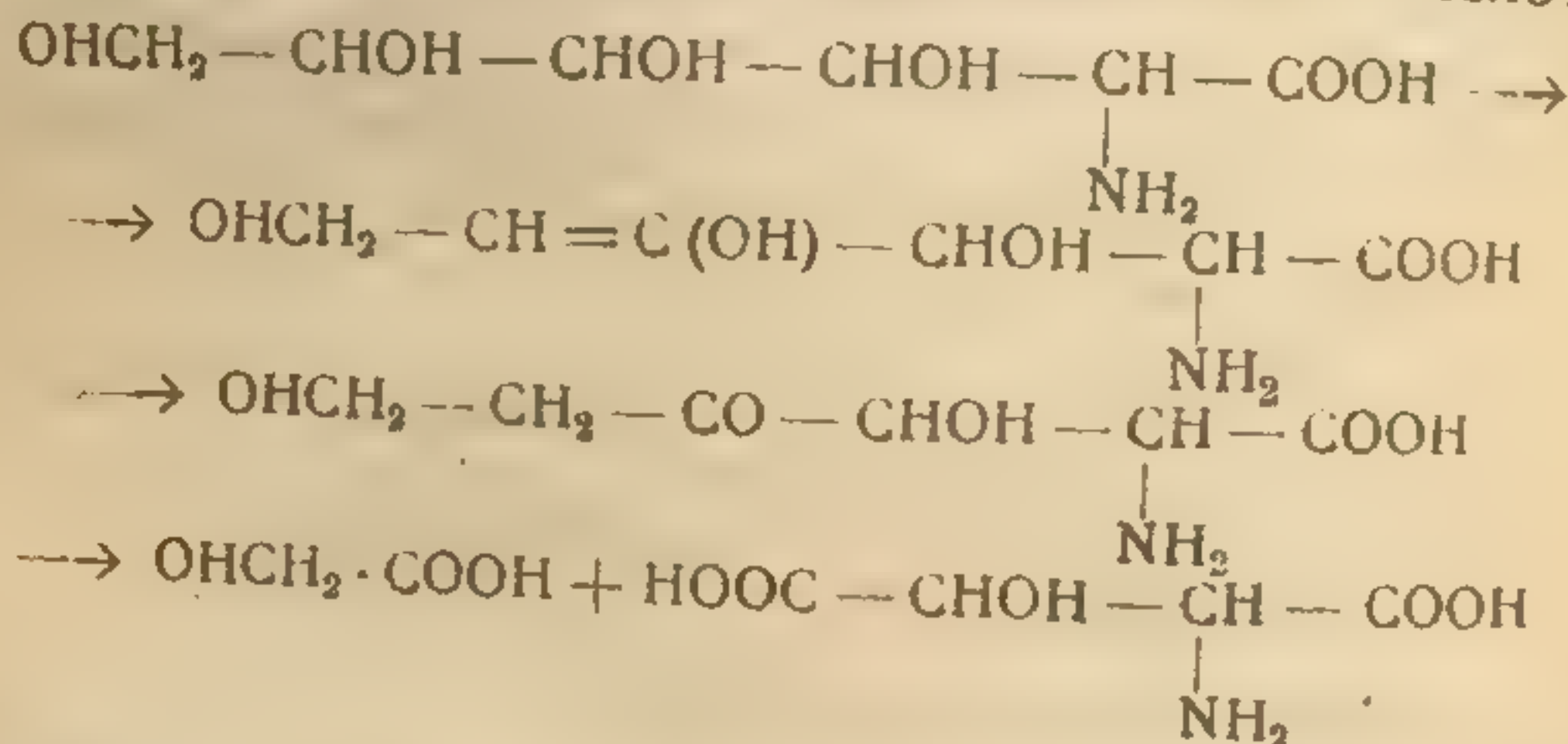




Происхождение диаминокислот не вполне выяснено; повидимому, оно имеет место при аминировании оксиаминокислот. Оксиаминокислоты происходят, повидимому, при окислении определенных аминокислот, например, аминокриловой и ее гомологов:

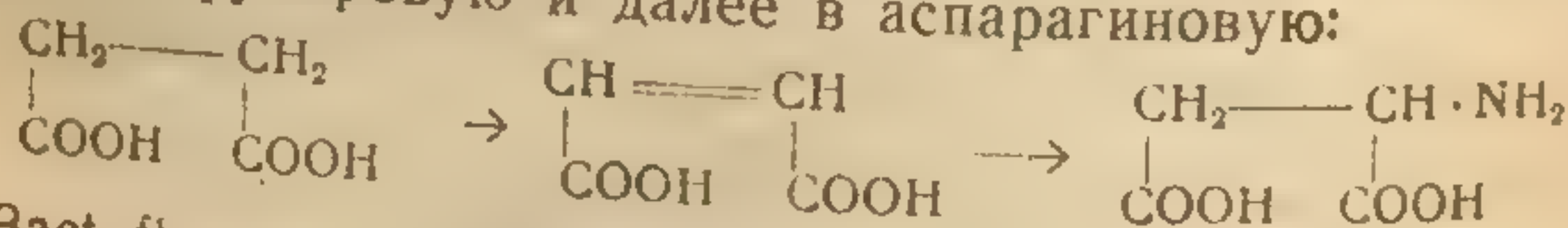


Они могут возникать при частичной редукции аминокислот, например, типа глюкозаминовой кислоты.

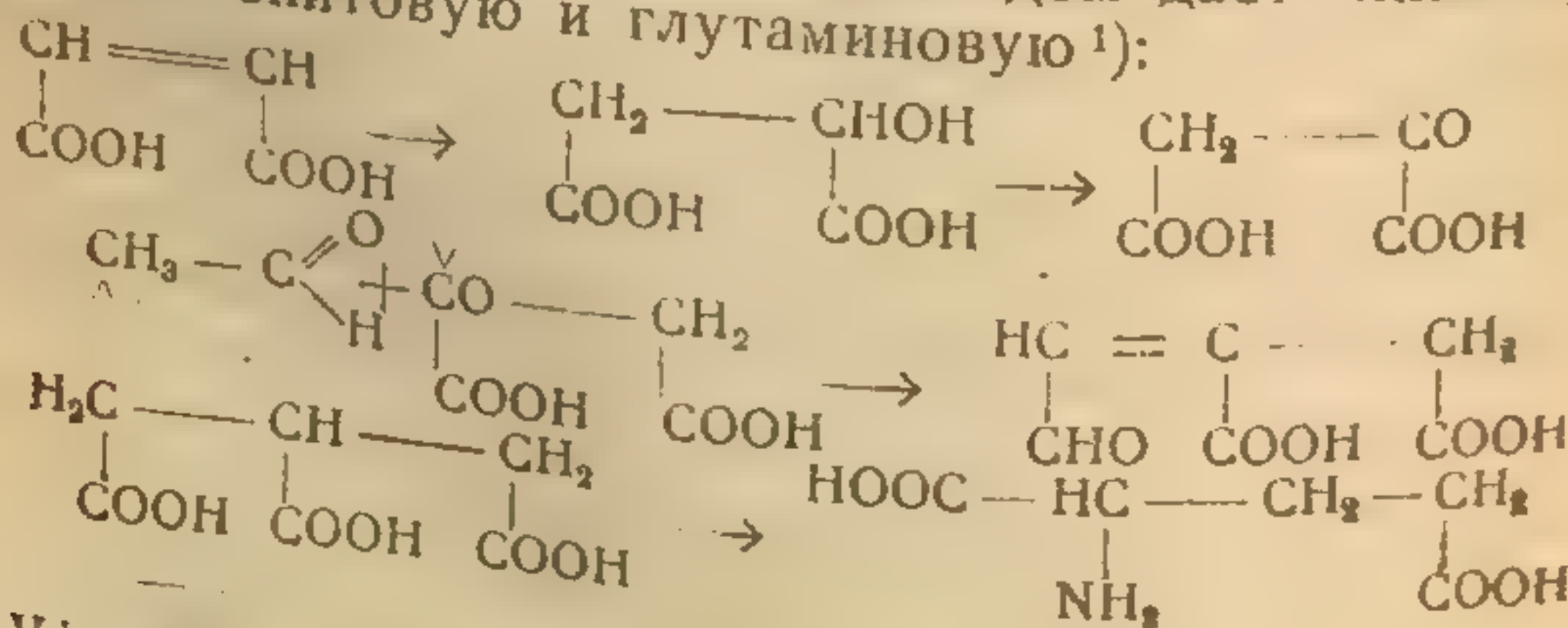


Таким образом объясняется также происхождение дикарбоновых и оксидикарбоновых кислот.

Аспарагиновая кислота в растениях может образоваться из глюкозы через посредство янтарной кислоты, которая затем переходит в фумаровую и далее в аспарагиновую:



Из *Bact. fluorescens liquefaciens* выделен фермент, превращающий фумаровую кислоту в аспарагиновую и обратно, эта же фермента находится в проростках гороха и в молодых травах. *Aspergillus niger* превращает фумаровую кислоту в яблочную и оксалоновую; последняя с ацетальдегидом дает лимонную кислоту, затем аконитовую и глутаминовую¹⁾:



¹⁾ A. Virtanen. Acta chem. Fennica. 6, 13 (1931).

Vac. fluorescens способен превращать яблочную кислоту в фурфураль. С другой стороны, фурфураль, образующийся из пентоз, может служить источником фумаровой и малеиновой кислот.

9. Полноценные и неполноценные белки.

Рассматривая ближе белковые вещества, которые входят в состав различных тканей животного организма, можно констатировать: 1) что повсюду мы встречаем смешения протеинов различного состава, строения и, следовательно, различной степени полноценности, т. е. с преобладанием одного рода аминокислот над другими при полном отсутствии некоторых иных аминокислот; 2) что ткани заключают в себе протеины активные и протеины пассивные, из коих последние могут быть либо резервными протеинами, которые могут быть превращены в протеины активные, либо структурными протеинами, определяющими микроморфологические особенности данной ткани; 3) полной мерой полноценности обладают естественно активные протеины, тогда как резервные являются лишь относительно полноценными, а пассивные и вовсе лишены этих свойств.

Наиболее полноценны протеины крови, молока, мускулов, затем в значительной мере эта полноценность присуща белковым компонентам протеинов. Семена растений содержат в себе преимущественно резервные протеины, сами по себе неполноценные, как например, фитоглобулины и проламины.

Полноценные протеины должны содержать в своем аминокислотном составе: 1) определенные аминокислоты, например, дающие при гидролизе триптофан, лизин, гистидин, тирозин, пролин, цистин, аргинин; 2) известное преобладание диамино-азота над моноаминоазотом; 3) стереонатуральные формы аминокислот; 4) пептидные или циклические образования, доступные воздействию специально приспособленных протеолитических ферментов (пептазы, циклогидролазы, таутомеро- и стереокиназы и т. п.).

Как показали опыты продолжительного кормления животных и человека ферментически расщепленными протеинами, возможно сохранение азотистого равновесия и даже прибавление веса, что указывает на превращаемость ряда пищевых протеинов в активные автогенные, своеобразные протеины. Повидимому, на этом пути возможно использование не только полноценных белков крови и органов, но и неполноценных белков, каковыми являются резервные протеины семян и протеиноиды в том случае, если в виде расщепленных ферментолитических смесей будут применены соответствующие комбинации аминокислот; например, как глютеин, так и кератин в отдельности дают неполноценные в пищевом смысле гидролизаты, смешение же их в известных пропорциях позволяет создать полноценные кормовые препараты. Эта проблема имеет исключительно важное значение как в теоретическом, так и в практическом разрезе, ибо она ведет к установке способов утилизации белковых отходов животных и растительных в комбинированные пищевые и кормовые изделия.

10. Протеиноиды.

В то время как протеинам, носителям активного белка, присущи весьма ответственные функции в жизненном обиходе организма, протеиноидам свойственны не менее важные назначения в смысле обеспечения надлежащей сопротивляемости и устойчивости. По своему происхождению протеины и протеиноиды имеют единый источник, а, именно, аминокислоты энзимолитически расщепленных пищевых белков. Поступая в кровь, а затем в протеиносозидательные органы, аминокислоты испытывают следующего рода превращения: 1) автогенную селекцию (отбор) и синтетическое преобразование в своеобразные протеины; 2) отход от автогенной селекции, — т. е. аминокислоты, не понадобившиеся для синтеза автогенных протеинов, используются для синтеза протеиноидов, отличающихся аберрантным (искаженным) аминокислотным составом; возникают резистентные (упорно устойчивые), пассивные (недеятельные) образования, вроде кератинов, коллагенов; 3) некоторая часть аминокислот энзимолитической пищевой смеси подвергается энзиматическому разложению, которое выражено в направлении дезаминирования аминокислот, либо в направлении их декарбоксилирования; 4) возникающие при окислительном дезаминировании кетокислоты могут испытывать селекцию и обратное аминирование с последующим синтезом видоспецифических протеинов; 5) отходы кетокислот, не используемые для указанного синтеза протеинов могут, повидимому, синтетически претворяться в глюкоиды, которые затем распадаются, служа источником калорической (тепловой) энергии; 6) некоторая часть декарбоксилированных аминокислот посредством вторичных синтетических преобразований дает протеиногенные биодериваты алкалоидного типа (продукты внутренней секреции), а другая часть, испытывая вторичные окислительные, редукирующие и т. п. изменения, выносится во внешнюю среду в виде продуктов обмена, метаболитов или экскретов.

Протеиноиды, как метаморфизированные (преображенные) протеины, помимо своих весьма важных биологических функций как защитных образований, как изолирующего прослой между жизнедеятельными тканями и внешней средой, или как опорных, структурных, скелетиновых образований, сообщаящих организму внешнюю форму и сохранение ее устойчивости — протеиноиды являются участниками обмена веществ в организме, ибо извлекая при своем образовании некоторые компоненты аминокислотной пищевой смеси, ненужные для построения видоспецифических активных белков, они помогают организму освободиться от ненужных ему компонентов и выводят их во внешнюю среду, например, в виде роговых образований. Кожный покров, построенный преимущественно из протеиноидов (коллаген, кератин, эластин) представляет собою не только покров, защищающий организм от влияния внешней среды, но и является носителем многочисленных физиологических отправлений, из коих большое значение имеет выделение углекислоты и воды, содержащей в своем составе многочисленные вещества из числа тех, которые выводятся из организма мочью через посредство почек. Шелушение

питателя, выпадающих, являющихся, некоторых веществ, которые, протеиноиды

Исключительно, представляющий, химия, коллаген, для, обработки, служ

Коллаген, являющийся, тканью, находящийся, в хрящах (хондрин), в пузыре и в млекопитающих, однако из целлюлозы, стоящей, действию, типов коллагена, стентности (упорно, внешнему виду)

ген, находящийся, коллаген, в скелетном, в хрящевом, в себе, пентозой, клей (глютеин), плавающего, свойства коллагена, хряща, кожного, при, исследовании

Кожный покров, кожного и эпидермального, представляют, собою, адсорбции, и та, (депсидам) и та, ствам. Гольевой, ления, количества, тах. Коллаген, щелочи, адсорбции, набухания, кислоты, вещества, набухания, и голья, химические, последующих, собою, однако, и сопровождаю

G. Florentin, C. Dhéne. Там же

эпителия, выпадение волос, линька, смена шкуры у змей и тому подобные явления приводят к удалению во внешнюю среду некоторых веществ, ненужных, а зачастую вредных для организма, которые были временно отложены в виде индифферентных протеиноидных образований.

11. Химия коллагена.

Исключительный интерес как теоретический, так и практический представляют химия коллагена и химия кератина. Химия коллагена или клейдающего вещества имеет особое значение для кожевенной промышленности, где материалом обработки служит животная шкура.

Коллаген является главной составной частью фибрилл соединительной ткани, широко распространенной в животном организме. Коллаген находится кроме связок, фасций, костей (оссеин) и хрящей (хондрин), также в составе мышц кефалопод, в плавательном пузыре и в чешуе рыб (ихтиолепидин), в кожных покровах млекопитающих, змей, рыб и т. п.; кожный покров туникат состоит однако из целлюлозы (туницина), чрезвычайно упорно противостоящей действию химических реагентов. Существует несколько типов коллагена, различающихся между собой по степени резистентности (упорности) по отношению к горячей воде, и также по внешнему виду¹⁾. Можно различать: 1) волокнистый коллаген, находящийся в коже и в сухожилиях; 2) гиалиновый коллаген, встречающийся в костной ткани (оссеин); 3) хондриновый коллаген, входящий в состав хряща и заключающий в себе пентозу; он сравнительно легко переходит в хрящевой клей (глутеин); 4) ихтулиновый коллаген, или глутоген плавательного пузыря рыб, уже при 40° дающий клей. Свойства коллагена хорошо выявляются при исследовании так называемого кожного порошка, получаемого из бычьей кожи, и особенно при исследовании процессов дубления.

Кожный порошок и животная кожа, освобожденная от мездряного и эпителиального слоев, или так называемое голье, представляют собой коллоиды, обладающие свойством селективной адсорбции, в особенности по отношению к феноло-кислотам (депсидам) и так называемым органическим дубильным веществам. Гольевой порошок применяется как реактив для определения количества дубильных веществ или танинов в экстрактах. Коллаген кожный и сухожильный в присутствии слабой щелочи адсорбирует воду, обнаруживая чрезвычайную степень набухания; при нейтрализации щелочи углекислотой или иной кислотой, минеральной или органической, наблюдается спадение вещества до небольшого объема (отбухание). Эти явления набухания и отбухания играют большую роль при обработке голья химическими реактивами или энзимами, а также при последующих процессах продубливания, которые представляют собою однако не только коллоидно-физические процессы, но и сопровождаются химическими изменениями коллагена. Наи-

¹⁾ G. Florence и J. Loiseleur. Bull. Soc. Chim. biol. 16, 52 (1934) C. Dhége. Там же 8, 144 (1926) (электролиз).

более характерным для коллагена является: 1) его отношение к протеолитическим энзимам, и 2) его отношение к кипящей воде, вызывающей его превращение в глютин.

Натуральные коллагены являются резистентными по отношению к трипсину и легко перевариваются пепсином. Трипсин и панкреатин в слабом содовом растворе применяются для очистки коллагена от белковых веществ, эластина, муцина и т. д., которые испытывают растворение вследствие переваривания, тогда как коллаген остается неприкосновенным. Но если коллаген, например, сухожильный, подвергнуть слабой гидратации, действуя на холоду разбавленными кислотами или водой при 70° , то такой гидратированный коллаген или гидроколлаген приобретает способность перевариваться панкреатическим соком. Увеличение набухаемости коллагена, которое обнаруживается под влиянием некоторых нейтральных солей, особенно под влиянием KCNS в виде нормального раствора, способствует перевариванию коллагена трипсином (E. Stiasny и W. Ackermann). При этом, повидимому, происходят какие-то таутомерные перемещения внутри мицелл (или протеонов) коллагена, делая его строение трипсинолабильным из трипсиностабильного. Кожный порошок, обработанный хиноном, формальдегидом, таннином и раствором сернокислой меди становится доступным влиянию трипсина; коллаген, обработанный основным хромсульфатом не атакуется трипсином (Thomas и Seymour, Jones)¹⁾. Пепсин ведет себя по отношению к коллагену иначе. В слабо кислой среде при pH 5 пепсин легко нацело переваривает коллаген; однако в процессе дубления коллаген приобретает пепсиноупорность, будучи в большей или меньшей степени импрегнирован (пропитан) дубящими веществами; по величине пепсиноупорности коллагена можно иметь суждение о глубине продуба кожи.

В некоторых покупных препаратах трипсина и панкреатина было обнаружено коллагенолитическое действие, которое обусловливается нахождением в них, повидимому, особого фермента, коллагеназы. Из свежей панкреатической железы была получена дополнительная — 2-ая вытяжка, которая не переваривала коллаген, тогда как 1-ая вытяжка переваривала одинаково и фибрин и коллаген.

Разделение трипсина и коллагеназы было достигнуто также посредством каолина и кровяного угля. В каолиновом адсорбате находилась коллагеназа, тогда как уголь не захватывает ее. Личинки мухи *Lucilia sericata* содержат коллагеназу, которая переваривает коллаген при pH 8,5 и не трогает кератина (K. Hobson)¹⁾.

Каолиновый и угольный адсорбаты пепсина содержат фермент, способный в кислой среде превращать коллаген в клей, но не расщепляющий образовавшегося глютина до глютонов, как это делает коллагеназа из панкреатической железы при слабой щелочной реакции; пепсине, следовательно, находится иного рода энзим, глутинирующий коллаген, пепсин-глютиназа.

В отличие от трипсина коллагеназа не страдает от действия спирта и может быть, таким образом, очищена от трипсина.

¹⁾ Biochem. Journ. 25, 14, 58 (1931).

Если коллаген и
альдегидом, то
пепсина и пепсина
переваривания фиб
формальдег
формальдег
Энзимотро
коллагена.
Глицероловая вы
коллаген и
заклю
из селезенки
среде и не тро
Обследование фе
показало наличи
гены был по
сухожильный колла
присутствию β -глут
личие от α -глутиназ
Своеобразное по
ного) в кислой и ще
щих коллагенолитич
сущности процесс
ратации коллагена
также при дей
химической обработ

Рентгеногр

Рентгенограмму
исследовали Herzog
превращения колла
ушественного изме
24% пролина и окс
она оно съеживается
тичность, но рент
она появляется вно
правлении волокон
смещению главных
обретают изогнуты
Как в коллагене
полимерным го
рентгенографическ

¹⁾ R. Haines. Bio
Merrill и Clark. Jour
Stephenson. Bacter
Ber. 53, 2162 (19
Koll. Zeit., 39, 17
21, 265 (1929); K. He
1933); O. Gerngro
1930); Гипотеза бахро
Trans. Roy. Soc. London
The Colloid Aspects of
Journ. biol. Chem.

Если коллаген и фибрин предварительно обработать бензойным альдегидом, то этого рода обработка парализует действие трипсина и пепсина на коллаген, но несколько не задерживает переваривания фибрина теми же ферментами. Фибрин, обработанный формальдегидом, атакуется пепсином, а коллаген после обработки формальдегидом вовсе не изменяется при действии пепсина. Энзимотропные группировки для фибрина иные, чем для коллагена.

Глицероловая вытяжка из селезенки содержит энзимы, растворяющие коллаген и фибрин в щелочной среде; содовая вытяжка из селезенки заключает энзим, глутинирующий коллаген в кислой среде и не трогающий фибрина (глутиназа).

Обследование ферментов кишечной флоры у различных животных показало наличие коллагеназы и глутиназы, при чем из фекалий гиены был получен экстракт, способный глутинировать сухожильный коллаген в содовой среде, что можно приписать присутствию β -глутиназы, работающей в щелочной среде, в отличие от α -глутиназы, действующей при кислой среде ¹⁾.

Своеобразное поведение натурального коллагена (сухожильного) в кислой и щелочной среде в присутствии соответствующих коллагенолитических ферментов дает возможность подойти к сущности процесса глутинирования, совершающегося при гидратации коллагена при действии воды и высокой температуры, а также при действии микробных энзимов в процессе биохимической обработки кожи на кожевенных заводах.

Рентгенографическое исследование белков.

Рентгенограмму сухожилий, коллагена, желатиновой пленки исследовали Herzog и Jancke ²⁾, а затем Gerngross и Katz ³⁾. При превращении коллагена в желатин мицеллы не испытывают существенного изменения. Желатин содержит 25,5% глицина и 24% пролина и оксипролина (Dakin) ⁴⁾. При нагревании сухожилия оно съезживается в направлении волокна и приобретает эластичность, но рентгенограмма исчезает; однако при растяжении она появляется вновь. Цепи строения у сухожилия лежат в направлении волокна. Под влиянием теплоты цепи благодаря смещению главных валентностей изменяют свою форму и приобретают изогнутый вид.

Как и коллагене так и в шелке и в других белках, наряду с полимерным гомологическим полипептидом, определяемым рентгенографически, имеются многочисленные, совершенно

¹⁾ R. Haines. *Biochem. Journ.*, **27**, 466 (1933); **25**, 1851 (1931); **26**, 323 (1932); Merrill и Clark. *Journ. Bact.*, **15**, 267 (1928); Wilson. *Journ. Bact.*, **20**, 41 (1930); Stephenson. *Bacterial metabolism*, 1930.

²⁾ Ber. **53**, 2162 (1920).

³⁾ Koll. Zeit., **39**, 171 (1926); Ber. **63**, 1603 (1930). (G. Susich) *Biochem. Zeit.*, **214**, 265 (1929); K. Hess и C. Trogus. *Biochem. Zeit.* **22**, 131 (1933); **260**, 376 (1933); O. Gerngross, K. Herrmann и W. Abitz. *Biochem. Zeit.*, **228**, 415 (1930) (Гипотеза бахромчатой мицеллы); W. Astbury и A. Street. *Philos. Trans. Roy. Soc. London, Serie A.* **230**, 75 (1931) (строение волоса); S. Astbury. *The Colloid Aspects of Textile Material*. *Trans. Faraday Soc.*, 1932, 193.

⁴⁾ *Journ. biol. Chem.* **44**, 499 (1920).

неправильные цепи, образующие смешанные мицеллы. Отдельные молекулы белка крайне разнородны по своему строению.

Рентгенограмма фиброгена шелка исследована Brill'em и Rodanui, которые показали, что все интерференции можно объяснить одним элементарным телом, содержащим четыре остатка аланил-глицина. К. Meyer и Н. Mark определяют решетку фиброина как решетку цепей главных валентностей; длинные цепи построены из пептидно связанных остатков глицина и аланина и соединены параллельно друг к другу в пучок, мицеллу или кристаллит. Мицеллы эти погружены в связующее их аморфное вещество, не имеющее строения решетки. Waldschmidt-Leitz полагает, что пептидные цепи опорного вещества образуют длинные кольчатые системы ¹⁾.

Рентгеногоскопические исследования Herzog'a и Gonnel'я показали, что коллаген хвоста крысы обладает мицеллярно-кристаллическим строением и сравнительно невысоким молекулярным весом; из величины кристаллитов в $12 \cdot 10^{-8}$ см посредством геометрического метода молекулярный вес коллагена по Дебайю и Шерреру вычисляется ■ 685. При рентгеногоскопическом исследовании глутина Шеррер не мог заметить никакого признака кристаллических интерференций, что указывает на отсутствие ■ глутине элементарных мицелл. Молекулярный вес глутина достигает 10 000 и даже 34 500 ²⁾. Отсюда следует заключить, что процесс глутинирования или превращения коллагена ■ глутин есть процесс гидратационной конденсации или усложнения агрегатного состояния, когда первичные протеоны нативного коллагена испытывают ассоциирование с образованием высокомолекулярного агрегата, являющегося искусственным порождением гидратации.

В смысле своего аминокислотного состава глутин, равно как эдестин, является наиболее полно и достоверно выясненными белковыми веществами. Согласно исследованиям Dakin'a мы имеем в глутине следующие аминокислоты (в процентах):

ТАБЛИЦА 33.
Аминокислотный состав глутина.

1. Глицин 25,5 Аланин 8,7 Лейцин 7,1	2. Оксипролин 14,1 Пролин 9,5	3. Аргинин 8,2 Лизин 5,9 Гистидин 0,9
	4. Аспарагиновая к-та 3,4 Глутаминовая к-та 5,8	
5. Фенилаланин 1,4		6. Серин 0,4 Валин 0,0 Цистин 0,0 Тирозин 0,01 Триптофан 0,0

¹⁾ R. Brill. Lieb. Ann., 434. 204 (1923); K. Meyer и Н. Mark. Ber. 61, 1932 (1928); E. Waldschmidt-Leitz и G. V. Schuckmann. Ber. 62, 1891 (1929).
²⁾ W. Atkin. Journ. Intern. Soc. Leather Trades Chem. 17, 575 (1933).

Коллаген, а также
дают фиолетового ок
нить, что при комб
все аминокислоты св
живается. Если одна
строение циклически
При глутинировании
не происходит разры
последние при свое
вые, вторичные цик
ассоциации или агре

Кожа представляет собо
рых образований. Сред
биологические реактив
кожу в значительн
кожного вещества и дуби
Главнейшими этапами
тующие: 1) очистка шкур
от (отмока, золь-а, с онка
группировок коллагена
таннидов на подготовленн
отмывание впрочно адс
До настоящего времени
растительного, минерально

Можно отметить следу
I. Коллоидохимиче
важного процесса взаимо
вещества Дубильные экстра
молекулярных и немолекулярных
распределения, так
точно удерживаться кожей
физической.

II. Физикохимиче
на электролизе колло
на себя при к
отрицательно. При с
зарядов и взаи
состоят из поли
компонентов кожей
и т.к. называемыми
можно обозначить ка
ионные соединения
на росте и к
кожей, тогда как т
III. Химическая т
изменяемости, они
осадков или ог
в танниды и об
состоят: 1) измене
изменяемые метатанни
и ам и гидrolитиче
Дубильные соки, про
ами ка, как продук
волокне мельчайшие
дают свойства дубиль

1) Biochem. Zeitsch
16 Салико

Коллаген, а также глютин при кипячении с нингидрином не дают фиолетового окрашивания раствора, из чего следует заключить, что при комбинировании выше указанных аминокислот все аминокислоты связаны, свободных аминокислот не обнаруживается. Если однако это имеет место, то протеон глутина построен циклически, т. е. как сцепление циклополипептидов. При глутинировании коллагена, построенного также циклически, не происходит разрыва циклов на полипептидные цепи, или эти последние при своем образовании перегруппировываются в новые, вторичные циклические сочетания, возникающие путем ассоциации или агрегации первичных коллагеновых протеонов.

Кожевенное производство.

Кожа представляет собою биоорганический материал, состоящий из белковых образований. Среди методов обработки кожи существенную роль играют биологические реактивы, ферменты. Процессы превращения сырой кожи в дубленую кожу в значительной степени связаны с коллоидными свойствами кожного вещества и дубителей.

Главнейшими этапами производства дубленой кожи из шкуры являются следующие: 1) очистка шкуры от посторонних веществ, от мясного и рогового слоя (отмока, зольная, с онок шерсти); 2) набухание голя; 3) мобилизация активных группировок коллагена для фиксации дубителя; 4) отложение или фиксация танидов на подготовленном биохимически и коллоидно-кожевом волокне; 5) отмывание непрочно адсорбированных и растворимых танидов.

До настоящего времени нет еще единого воззрения на носительную сущность растительного, минерального и жирового (замшевого) дубления.

Можно отметить следующие теории дубления:

I. Коллоидохимическая теория (Staszny) полагает в основу дубильного процесса взаимодействие между коллоидными дубителями и кожного вещества. Дубильные экстракты представляют собой сложные смеси различных коллоидных и неколлоидных веществ; в зависимости от степени дисперсности своего распределения, таниды способны адсорбироваться и более или менее прочно удерживаться кожным веществом, при чем фиксация танида является чисто физической.

II. Физикохимическая теория (Procter и Wilson) обращает внимание на электрозаряд коллоидных агрегатов, кожного вещества и танида; кожа несет на себе при кислой реакции положительные заряды, таниды заряжены отрицательно. При соприкосновении кожи с дубителем происходит нейтрализация зарядов и взаимное осаждение (флокуляция) коллоидов. Дубильные растворы состоят из полидисперсных систем, при чем степень поглощения отдельных компонентов кожей весьма различна, и между так называемыми танидами и так называемыми неганидами имеется ряд переходных веществ, которые можно обозначить как танноиды. Легко диффундирующие неганиды и танноиды проникают к кожному веществу скорее танидов и создают с ним адсорбционные соединения, которые затем медленно проникающими танидами при нарастании кислотности разлагаются, после чего таниды прочно фиксируются кожей, тогда как танноиды из нее вымываются.

III. Химическая теория (В. Сидиков¹⁾). Дубильные вещества являются весьма изменчивыми, они испытывают под влиянием окисления выделение нерастворимых осадков или огрубение дисперсии, при чем возможны превращения танноидов в таниды и обратно. Общий химизм дубления складывается из двух моментов: 1) изменения танидов и танноидов в смысле их превращения в нерастворимые метатаниды (флюбафены), что особенно легко происходит под влиянием аммиака и аминов; 2) способности кожного вещества под влиянием энзимов и гидролитических агентов выделять аммиак и амины.

Дубильные соки, проникая к волокнам кожи, выделяющим малые количества аммиака, как продукта дезаминирования аминокислот коллагена, осаждают на волокне мельчайшие гнезда метатанидов, и эти физические отложения создают свойства дубленой кожи.

¹⁾ Biochem. Zeitsch. 210, 296 (1929).

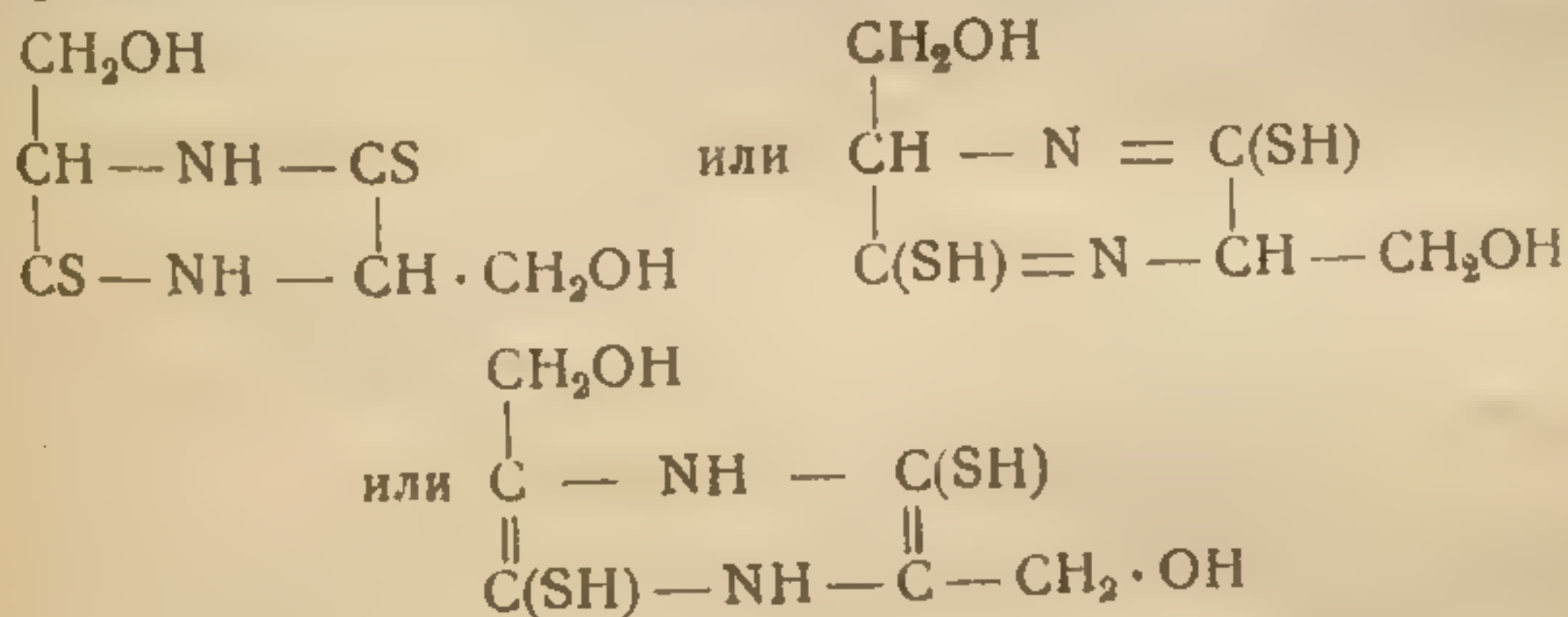
Цистин.

Цистин, получаемый при кислотном расщеплении кератинов, не преформирован в молекуле кератина, или, во всяком случае, не находится в ней в такого рода сцеплении, которое позволяет обнаружить реактивом Walker'a наличие дисульфидной или сульфгидрильной группировки. Неповрежденная химически и механически шерсть не дает окраски с реактивом Pauly в присутствии 10 куб. см насыщенного раствора персульфата кальция $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ¹⁾. Если шерсть подвергнуть химической обработке погружением в раствор NaHO или экспонировать ее ультрафиолетовым лучам, то при действии реактива Pauly появляется бурое окрашивание²⁾.

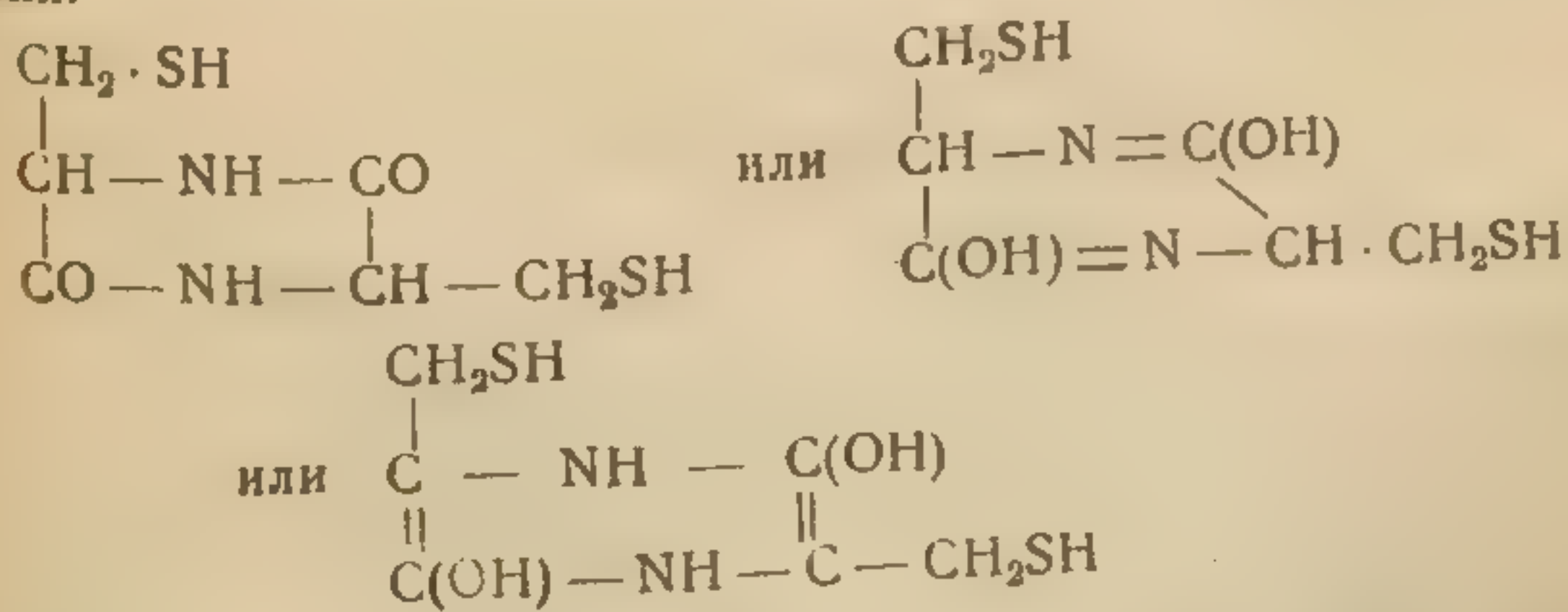
Под влиянием щелочи цистин окисляется в пирувиновую кислоту, которая с салициловым альдегидом дает желтое окрашивание (реакция на цистин).

Цистин, редуцированный посредством цианистого калия и сульфита натрия, дает цветную реакцию с β -нафтохинон-4-сульфонатом натрия (реакция Sullivan'a). Она однако не вполне специфична для цистина. Реакция Fleming'a с диметил-*p*-фенилендиаминном в присутствии FeCl_3 (синее окрашивание), напротив, весьма чувствительна (открывает 0,05 мг цистина) и специфична.

Судя по приведенным выше данным, цистин и цистеин под влиянием гидролитического воздействия³⁾ образуются вторично из какого то комплекса, не содержащего сульфгидрильной или дисульфидной группировок. Этот первичный серу содержащий комплекс, из которого возникают цистеин и цистин, является вероятно циклотидипептидом:



При начале гидролиза возможно появление следующей таутомерной перегруппировки:

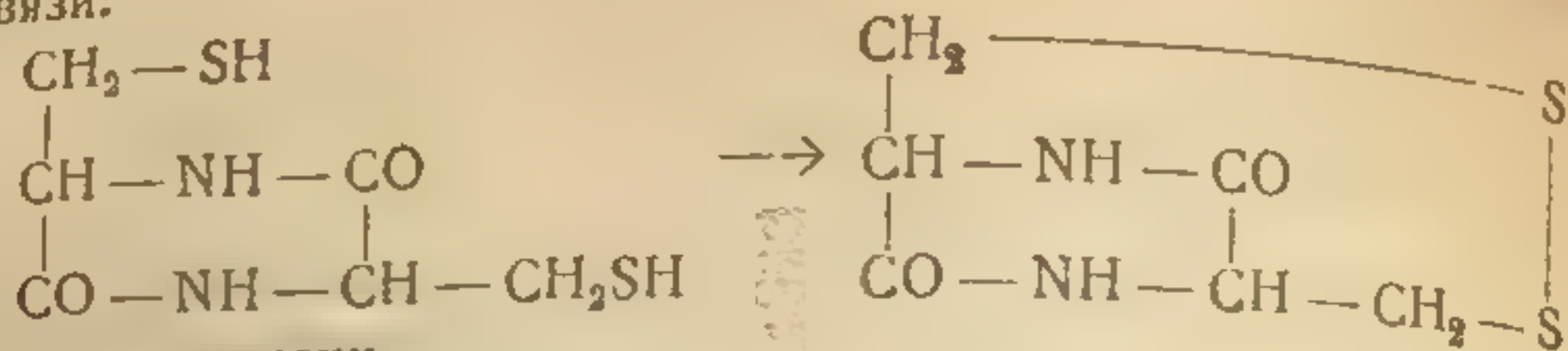


¹⁾ Biochemical Journal, 19, 1082 (1923).

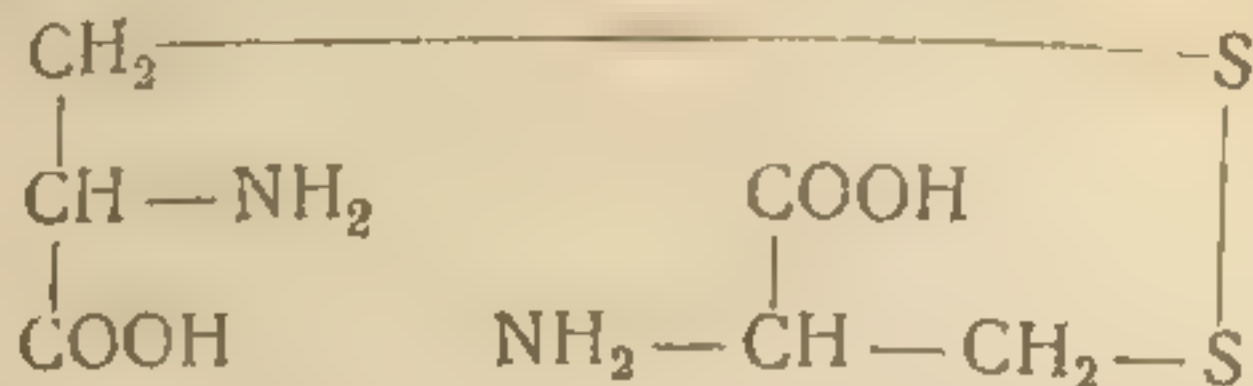
²⁾ P. Szendrő, U. Lampert и F. Wrede. Zeit. physiol. Chem. 222, 16, (1933).

³⁾ В. С. Садиков. Метаболизм серы. Успехи биологической химии, XI. Доклады Академии Наук СССР, 1934.

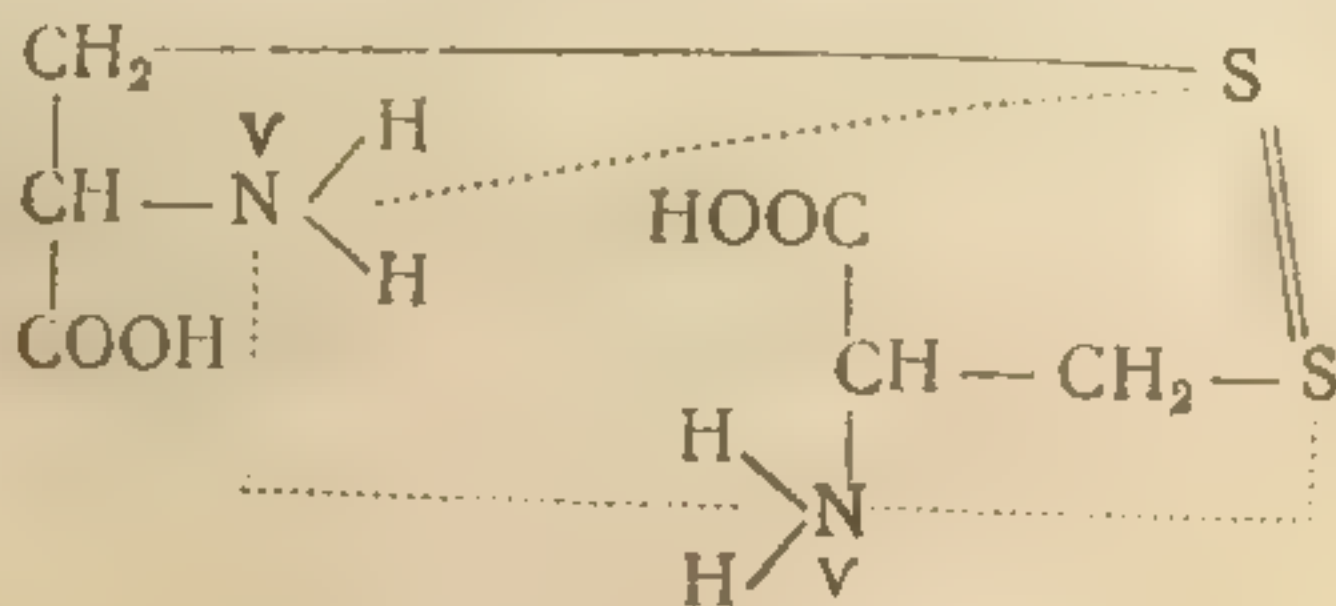
Расщеплению пептидных связей может предшествовать образование дисульфидной связи:



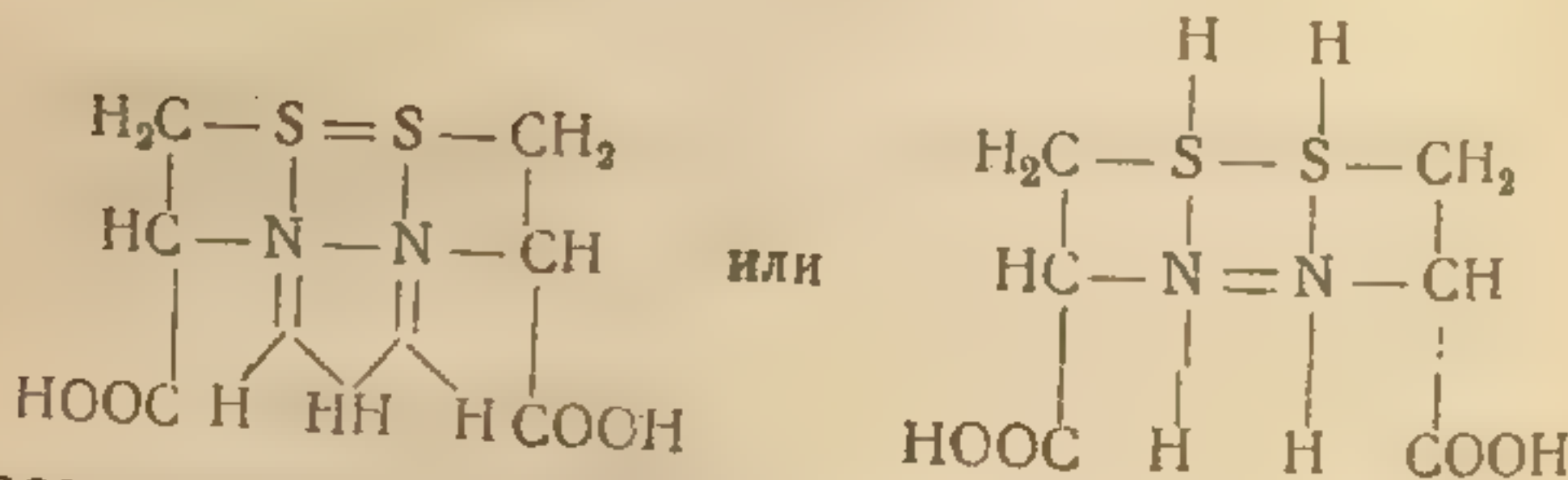
затем образуется цистин:



Ward на том основании, что цистин показывает спектр поглощения, похожий на спектры поглощения аминокислот с циклическими заместителями (фенилаланин, тирозин, триптофан), приписывает цистину также циклическое строение:

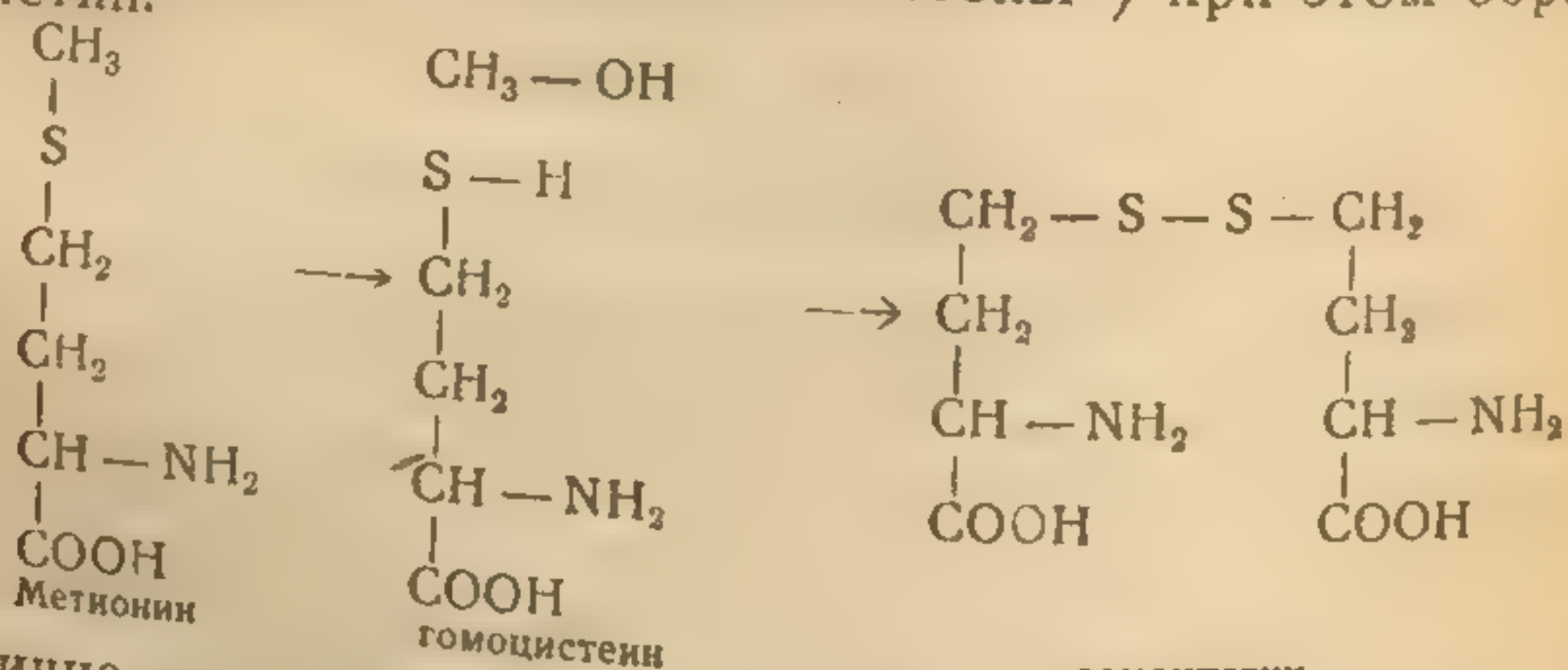


или



При разложении метионина серной кислотой происходит образование гомолога цистина¹⁾.

Метионин после нагревания с крепкой H_2SO_4 (18-норм.) дает положительную реакцию Folin и Marenzi²⁾ при этом образуется гомоцистин.



Наличие дисульфидной группы $\text{S}-\text{S}-$ показывается нитроприсоединением и реактивом Folin-Marenzi после редукции. Сера отщепляется при действии NaHO в виде Na_2S и дает PbS с уксуснокислым свинцом.

После редукции металлическим натрием и бензоилирования получена δ -бензил-тио- α -аминомасляная кислота $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$.

¹⁾ L. Butz и V. du Vigneaud. Journ. biol. Chem., **99**, 135 (1932).
²⁾ Journ. biol. Chem., **83**, 103 (1929).

при окислении бромом
 гомолог цистеиново
 гомоцистин не дает п
 на цистин.
 гомоцистин, повидим
 гомоцистин.
 возможно, что кроме
 в протейнах нахо
 например, дисуль
 гомологи мети
 обнаружена, напри

Что цистин способе
 тровки, указывает его
 этом страдании ор
 в сутки; при скармлива
 его усваивает, тогда
 усвоению избытка ц
 смертно большие с
 почках (Lignas). Из э
 цистинурика, а также в
 его не встречается, а
 пептида, а цистинурия
 леющего или цистин-с
 трушен также метабо
 щению мочи диамина
 Большое значение с
 этого вещества обуслов
 двухвалентного сос
 икает серу мощным
 окислительных и восст
 В цистеине сера яв
 валентной, в цистине
 юсти:

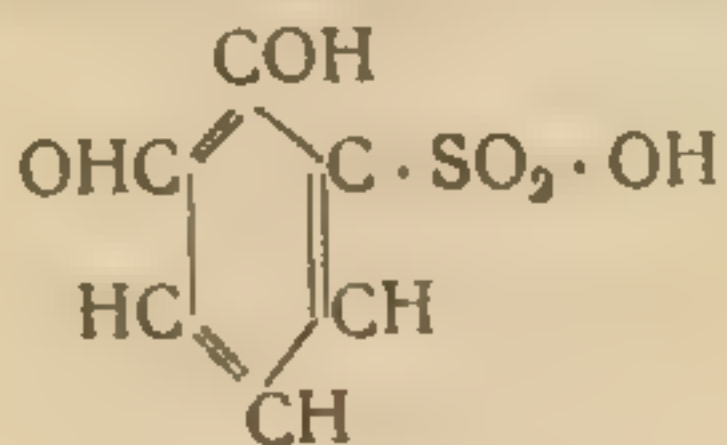
$\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2$
 $| \quad \quad |$
 $\text{CH}-\text{NH}_2 \quad \text{H}_2\text{N}-\text{CH}$
 $| \quad \quad |$
 $\text{COOH} \quad \text{COOH}$
 Цистин I

При окислении бромом образуется сульфоновая кислота, высший гомолог цистеиновой кислоты.

Гомоцистин не дает положительной реакции с пробой Sullivan'a на цистин.

Гомоцистин, повидимому, присутствует в составе протеинов и кератинов.

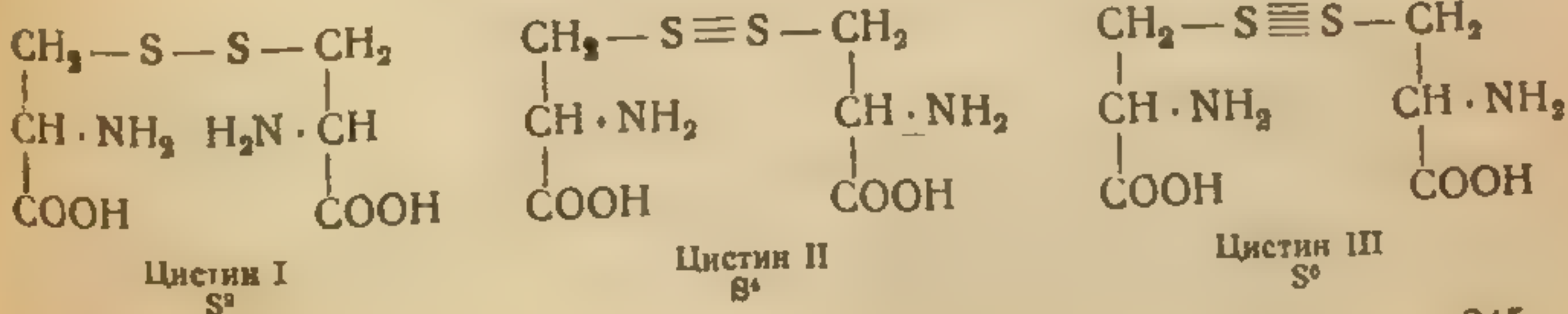
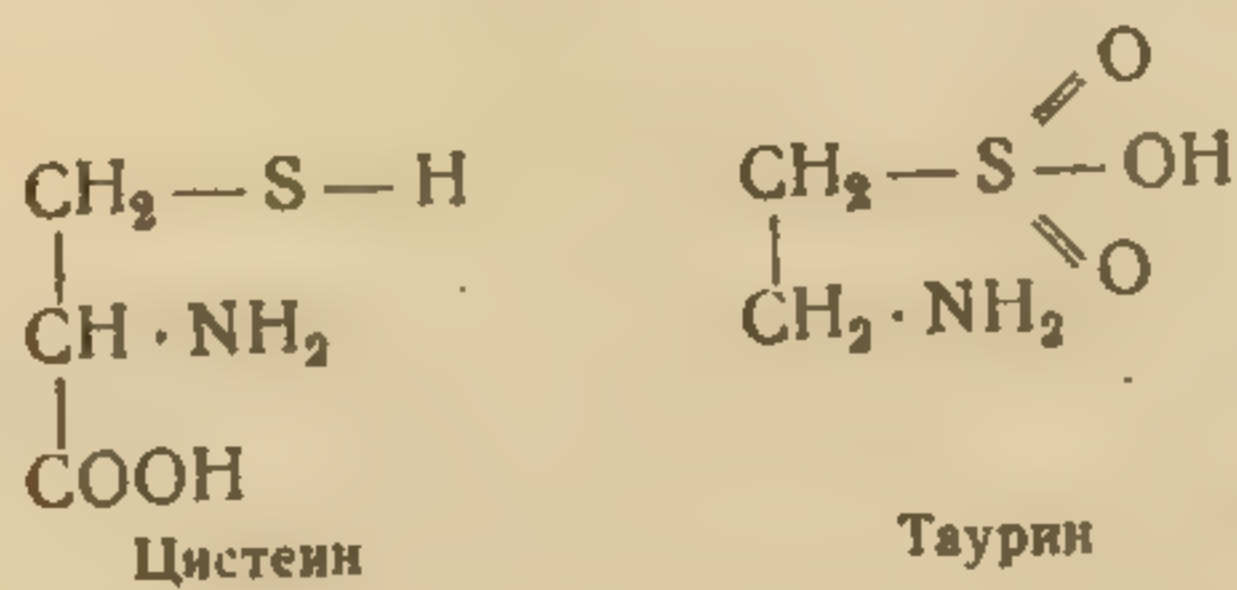
Возможно, что кроме цистинообразующих комплексов в кератинах и протеинах находятся и другие серу-содержащие соединения, например, дисульфидное сцепление двух частиц тиоглицидина и гомологи метионина. В составе конских и человеческих волос обнаружена, например, пирокатехинсульфо-кислота:



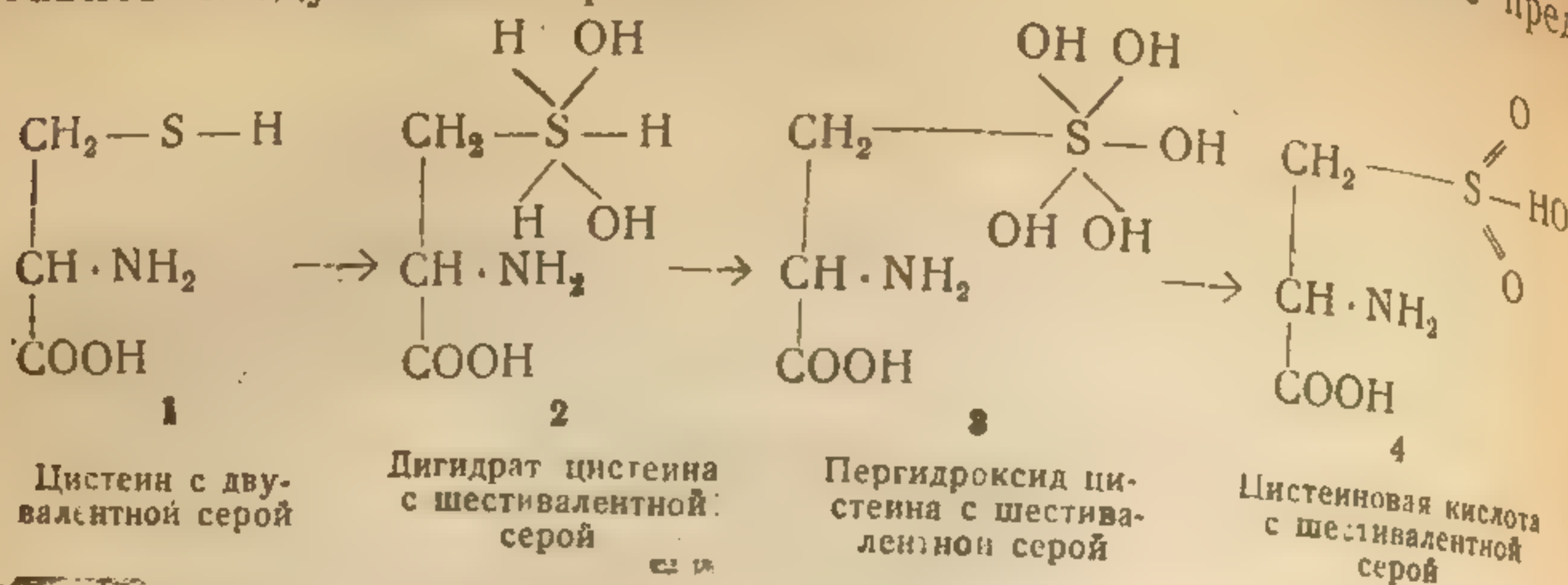
Что цистин способен на какие-то таутомерные перегруппировки, указывает его поведение в организме при цистинурии. При этом страдании организм выделяет с мочой 4—5 г цистина в сутки; при скормлинии цистина цистинурик однако нацело его усваивает, тогда как здоровый организм не способен к усвоению избытка цистина. При цистинурии наблюдаются посмертно большие отложения цистина в тканях, особенно, в почках (Lignas). Из этого можно заключить, что в организме цистинурика, а также в здоровом организме цистин как такового не встречается, а он находится в форме пептида или циклопептида, а цистинурия обусловлена появлением цистин-отщепляющего или цистин-образующего энзима. При цистинурии нарушен также метаболизм аргинина и лизина, ведущий к обогащению мочи диаминами.

Большое значение сульфгидрильной группы в динамике живого вещества обусловлено возможностью перехода атома серы от двухвалентного состояния в шестивалентное и обратно, что делает серу мощным передатчиком химической энергии, при окислительных и восстановительных процессах.

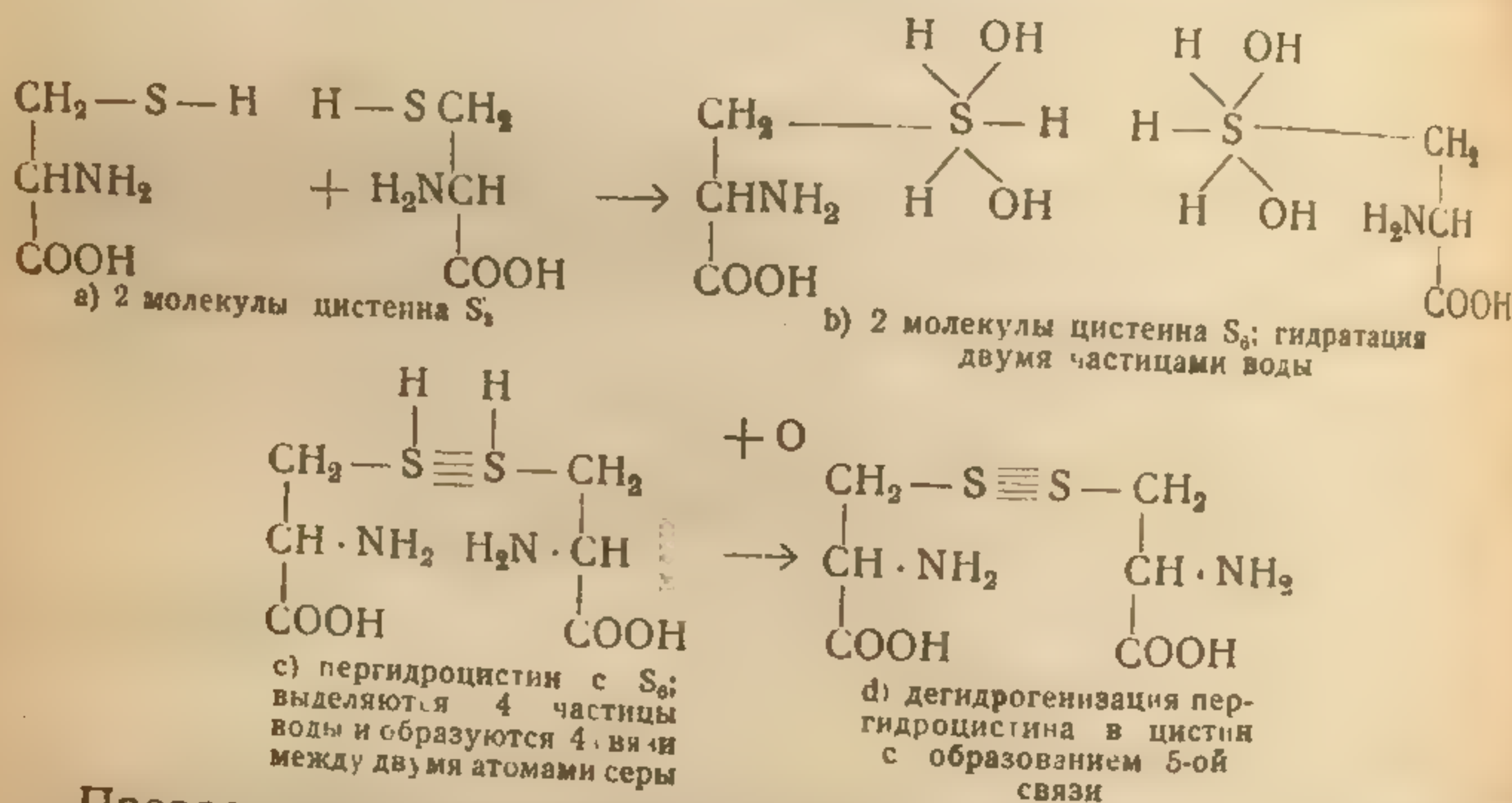
В цистеине сера является двухвалентной, в таурине шестивалентной, в цистине она, быть может, имеет различные валентности:



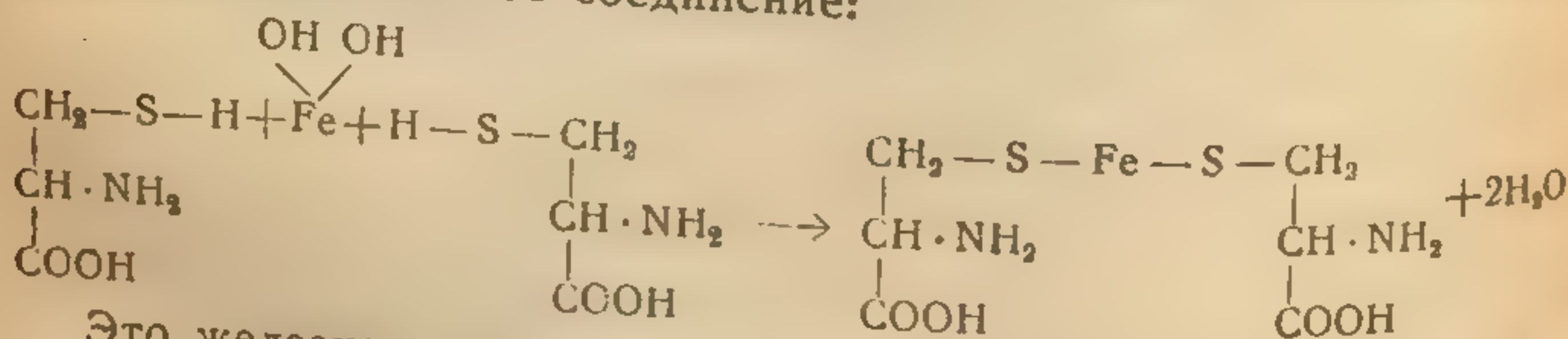
Превращение цистеина в цистеиновую кислоту можно представить следующим образом:



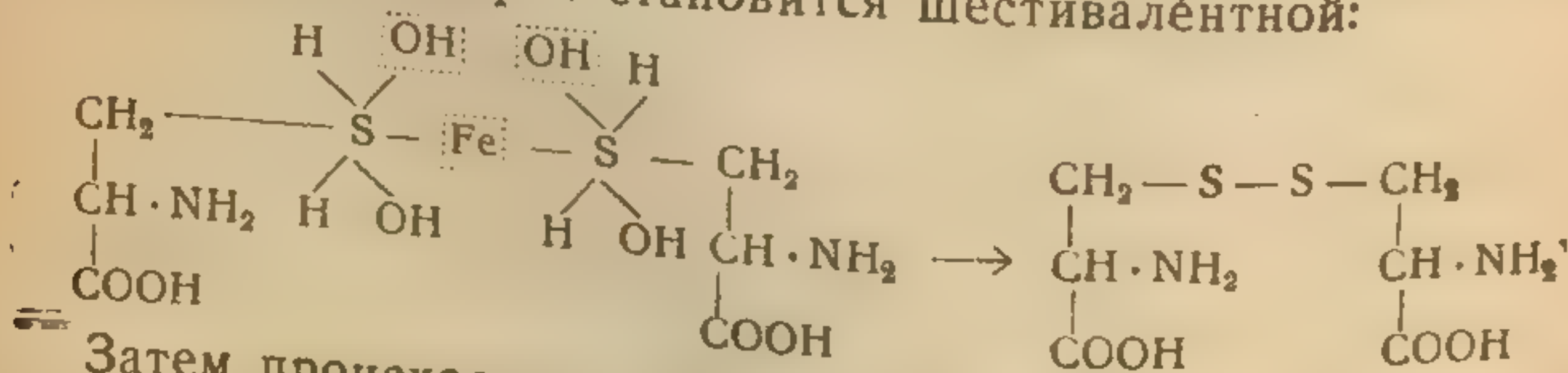
Переход цистеина в цистин представляется в следующем виде:



Превращение цистеина в цистин совершается с выделением двух атомов активного водорода; цистеин является однако донатором водорода лишь при наличии железа, катализирующего эту реакцию и образующего с двумя частицами цистеина промежуточное железное соединение:



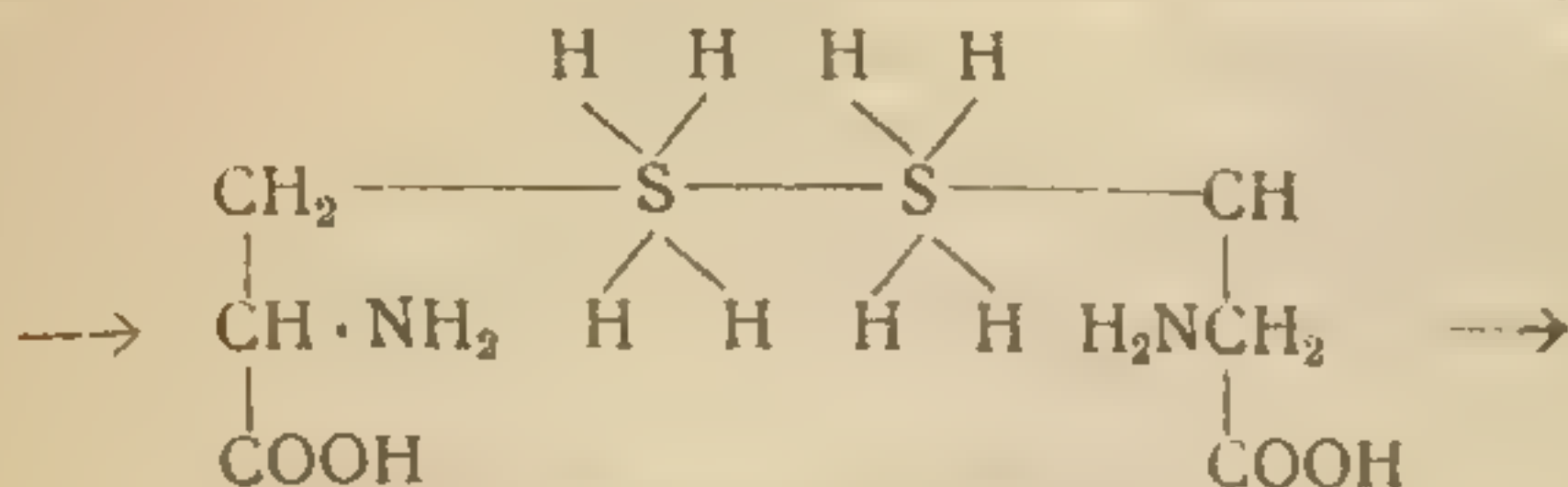
Это железное производное затем испытывает гидратацию по атомам серы, которая становится шестивалентной:



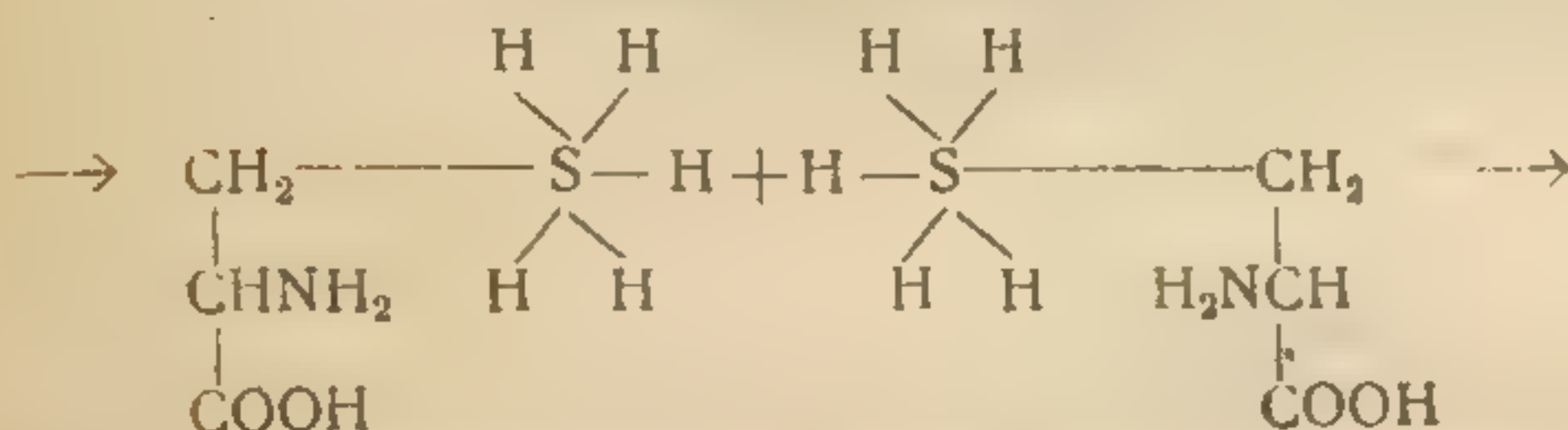
Затем происходит расщепление с выделением $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $2\text{H}_2\text{O}$ и 2H .

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2 - \text{S} = \text{S} - \text{CH}_2 \\
 | \quad | \\
 \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \quad \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH} \\
 | \quad | \\
 \text{COOH} \quad \text{COOH}
 \end{array}
 \xrightarrow{\quad}
 \begin{array}{c}
 \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{OH} \\
 \diagdown \quad / \quad \diagdown \quad / \\
 \text{CH}_2 - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_2 \\
 | \quad | \quad | \quad | \\
 \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \quad \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \\
 | \quad | \quad | \quad | \\
 \text{COOH} \quad \text{COOH} \quad \text{COOH} \quad \text{COOH}
 \end{array}
 \longrightarrow$$

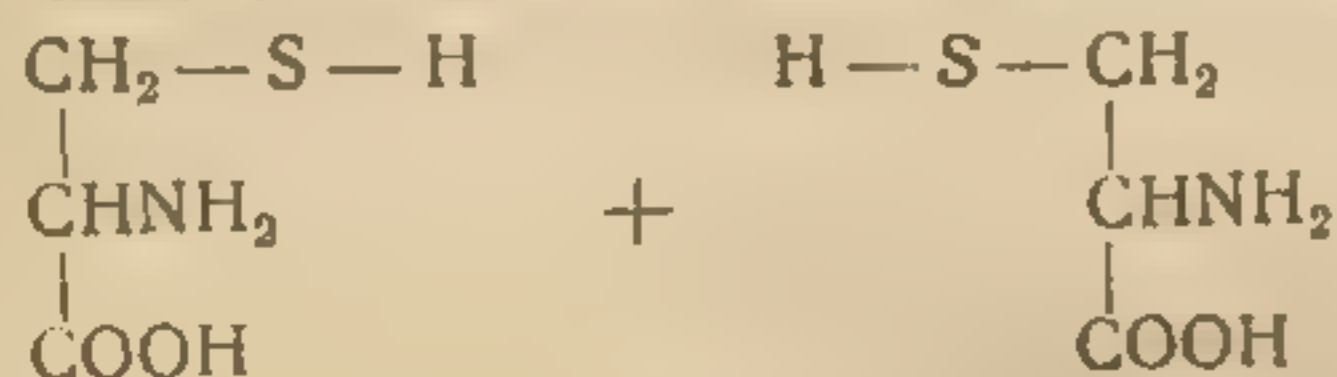
а) цистин с S₈ б) тетрагидрат цистина ■ S₈



γ) пергидриур цистина с S_8

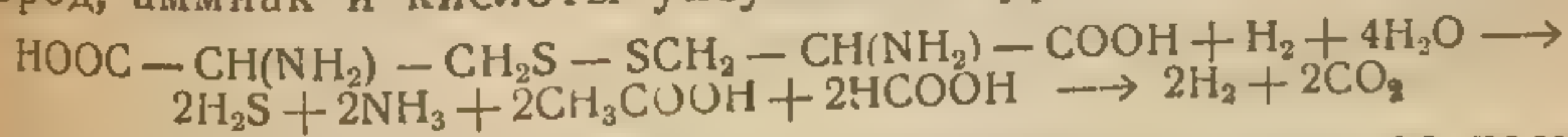


δ, расщепление пергидрида цистина на 2 частицы цистеина с выделением водорода:



в) цистенин с S_9 .

цистин испытывает анаэробное разложение в присутствии промытых клеток *Proteus vulgaris*, причем образуются сероводород, аммиак и кислоты уксусная и муравьиная (Н. Tarr) ¹⁾



Активирование катепсина посредством HS имеет место только по отношению к желатине, не распространяясь на другие белки (H. Kleinmann). HS-группа активирует папаин из дынного дерева, и аргиназу. Активация аргиназы происходит только в щелочной среде; в кислой среде HS угнетает аргиназу.

¹⁾ Biochem. Journ., **27**, 759, 1869 (1933): A l m y. Journ. Am. Chem. Soc., **47**, 138 (1925). (Способ определения H₂S). Comp. rend. Ac. Sc. **197**, 1068 (1933).

В щелочной среде активирующее действие HS на аргиназу угнетается фосфатами (G. Klein и W. Ziese). В кислой среде HS в комбинации с солями железа активирует аргиназу, тогда как без солей железа происходит угнетение (С. Салазкин). При гидролизе креатинфосфорной кислоты при помощи фосфатазы HS оказывает угнетающее действие. Угнетение каталазы от HS отчасти парализуется спиртом (E. Waldschmidt-Leitz, A. Scharkova и A. Schäffner) ¹⁾.

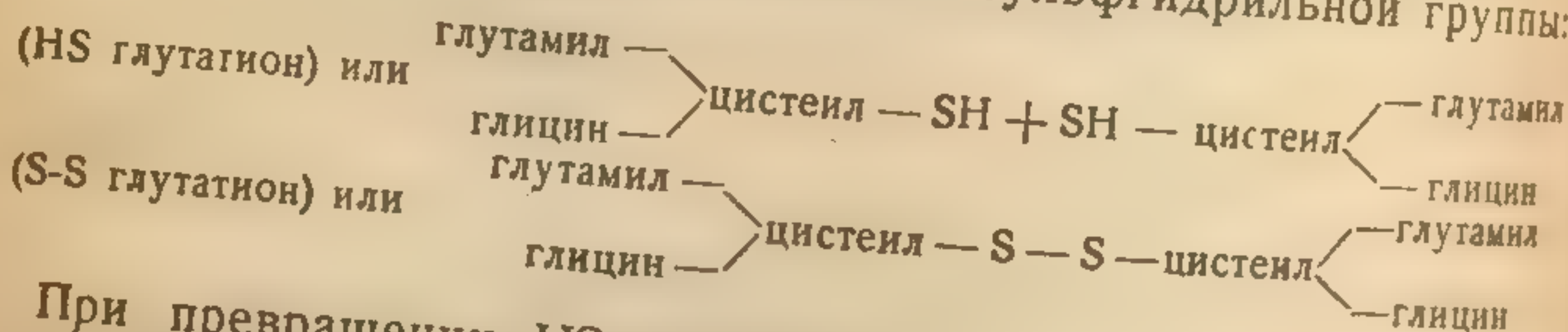
Бактерии, дрожжи и простейшие обитающие в кишечнике овец способны превращать нецистиновую серу пастбищных трав в цистин, и при отмирании микроорганизмов синтезированный ими цистин используется организмом овец для образования кератинов шерсти (Rimington и Bekker) ²⁾.

Flavobacterium vitarumen у коров синтезирует витамин B₁₂, который согласно Windaus'у является серусодержащим соединением состава C₁₂H₁₇N₃OS.

Глутатион ³⁾.

Глутатион является носителем чрезвычайно важных для жизнедеятельности функций:

1. Редуктивно-окислительная (редоксная) функция его состоит в том, что, подобно цистеину, глутатион является донатором водорода, благодаря наличию свободной сульфгидрильной группы:



При превращении HS-глутатиона в S-S-глутатион производится активный водород.

Глутатион испытывает обратимое превращение в пределах Р_н существующих в организме, переходя от редуцированной формы G-SH в окисленную форму G-S-S-G, являясь донатором водорода. Для количественного определения глутатиона предложены способы колориметрические, газометрические и иодометрические.

Иодометрическое титрование G-SH должно совершаться в безбелковой среде (способы Perlzweig-Delrue, Gabbe, King-Baumgartner-Page) при избытке иода.

С. Moncorps и R. Schmid дают новый метод определения глутатиона, состоящий в отщеплении H₂S при кипячении вещества с крепкой щелочью в присутствии Pd черни и окислении H₂S посредством H₂O₂ в аммиачном растворе и нефелометрическом определении BaSO₄ ⁴⁾.

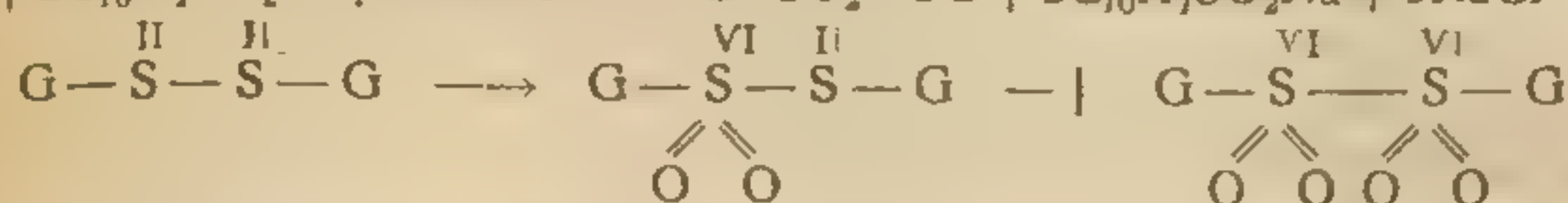
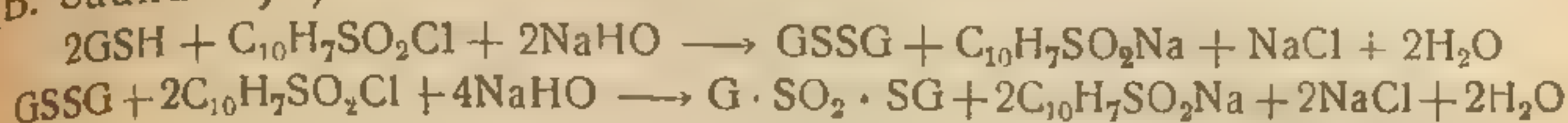
¹⁾ Zeit. physiol. Chem., 214 (1933).

²⁾ Nature, 129, 687, 938 (1932); 132, 63 (1933); 130, 401 (1932).

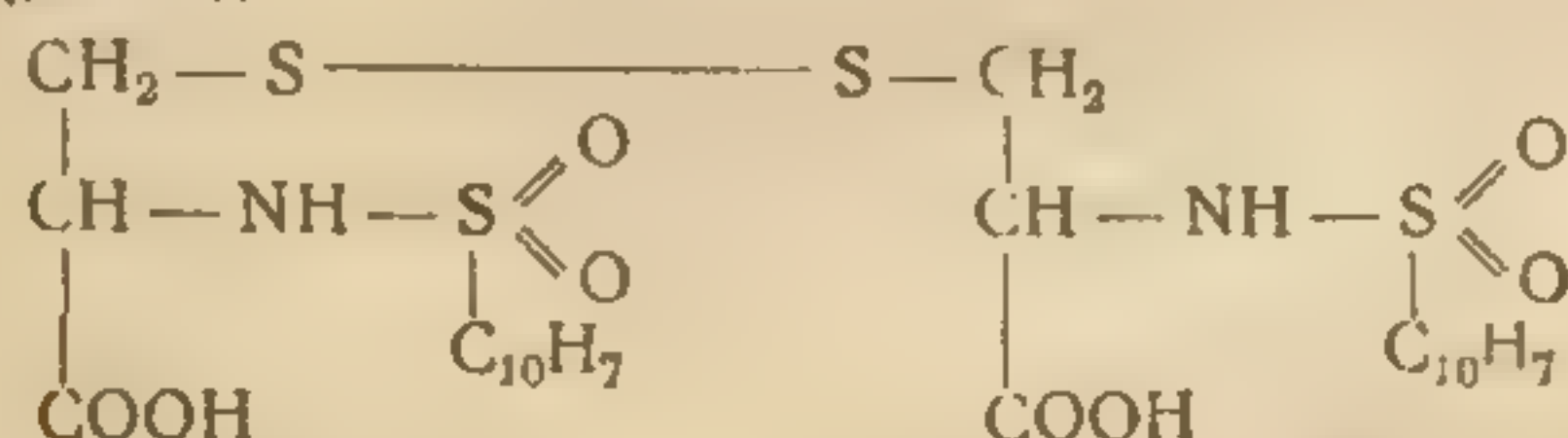
³⁾ Глутатион для краткости обозначают буквой G, а цистин буквой Z. G-SH и G-S-S-G соответствуют Z-SH или цистеину и Z-S-S-Z или цистину. Метионин может быть изображен как Z'-S-CH₃, а гомоцистин как Z'-S-S-Z'.

⁴⁾ Zeit. physiol. Chem., 25, 141 (1932); Chem. Zbl. 1925, 11, 576; 1928, 1, 1985, 1930, 1, 1952, 1817; Biochem. Journ. 25, 1190.

Если глутатион G-SH растворить в норм. NaHO и взбалтывать с эфирным раствором β-нафталин-2-сульфохлорида, то после отделения эфирного слоя и подкисления водного слоя выпадает β-нафталин-2-сульфиновая кислота. G-SH редуцирует β-нафталин-2-сульфиновую кислоту в β-нафталин-2-сульфиновую кислоту, при чем он окисляется в G-S-S-G, в G-SO₂-SG (моносulфоксид глутатиона) или в G-SO₂-SO₂-G (дисулфоксид глутатиона). (B. Saunders) ¹⁾.

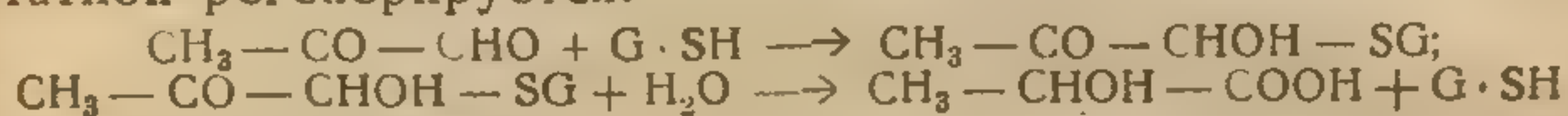


L-цистеин с β-нафталин-2-сульфохлоридом дает динафталин-2-сульфонил-L-цистин



Глутатион является мощным активатором глиоксалазы, он обладает свойствами ко-энзима (Lohmann, Gíršavičius).

Глутатион вступает в соединение с метилглиоксалем; при этом или выделяется CO₂ или образуется молочная кислота, и глутатион регенерируется:



(M. Jowett и J. Quastel) ²⁾.

5 мг глутатиона при р_H 7,6 и 20° Ц. адсорбируют в час 30 куб мм кислорода:



Это самоокисление не ускоряется при прибавлении солей железа, в отличие от окисления цистеина (N. Meldrum и M. Dixon) ³⁾.

Редуцированный глутатион содержится в кровяных шариках в недиффузивной форме, на 100 куб. см крови в количестве 44—60 мг (F. Herbert и M. Bourne) ⁴⁾.

Глутатион активирует протеиназу (катепсин). Существует связь между энзимным гидролизом и окислением серы в оксидоредуктивной системе Hopkins'a.

Активность каталазы (из свиной или овечьей печени) увеличивается в присутствии S-S-derivатов (цистин, инсулин, окисленный глутатион). В печеночном соке, который содержит сульфгидрильные дериваты, каталаза активируется окислительными агентами (иод, феррисоединение, H₂O₂).

Натуральным активатором печеночного прессосока является не цистин, который ингибирует (затормаживает) каталазодействие,

¹⁾ Biochem. Journ. 27, 397 (1933); Journ. Biol. Chem., 84, 269 (1919) (Hopkins).

²⁾ Biochem. Journ., 27, 486 (1933); Biochem. Zeit., 254, 332 (1932); Biochem. Journ. 27, 537 (1933); 26, 155 (1931); 25, 1807 (1931).

³⁾ Biochem. Journ. 24, 472 (1930).

⁴⁾ Biochem. Journ. 24, 299 (1930).

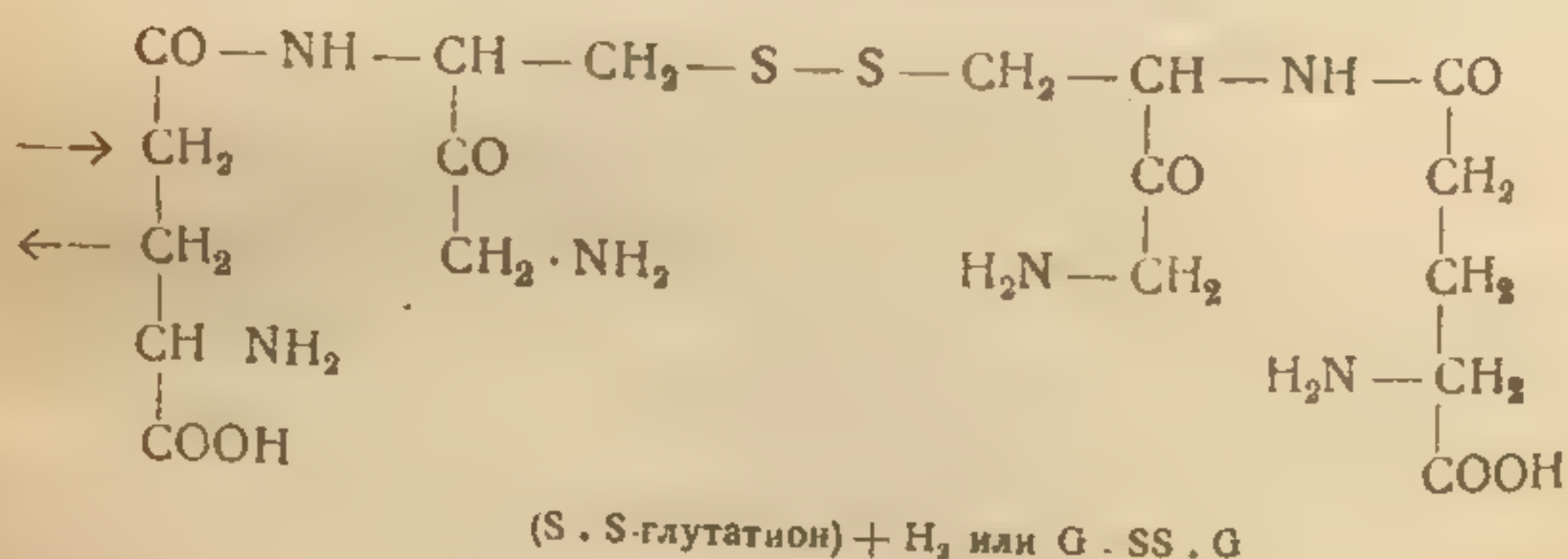
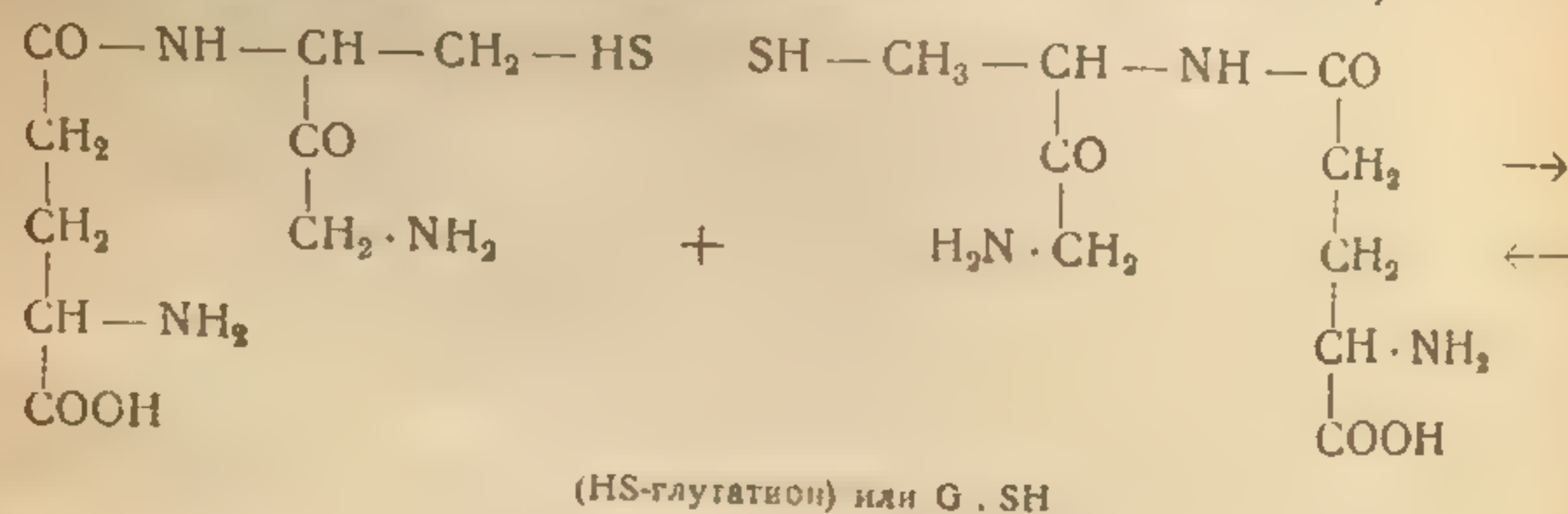
а окисленный глутатион. Присутствие HS-derivата ускоряет протеолиз, а S-S-derivат его замедляет, но вызывает ускорение разложения перекиси водорода ¹⁾).

Механизм оксидо-редуктивного процесса в системе, содержащей глутатион, можно себе представить в следующем виде:



A — это глутатион, т. е. глутаминилцистеилглицин, который является аутооксидатором; поглощая кислород, он превращается в диглутаминил-диглицил-цистин (пентапептид). B — это акцептор кислорода, каковым являются непредельные липиды (фосфатиды или непредельные жиры или непредельные кислоты); они отнимают от пентапептида кислород, регенерируя глутатион (трипептид).

Превращение HS-глутатиона в S-S-глутатион совершается следующим образом, при чем весьма вероятно участие какого-то катализирующего металла (железа или кобальта):



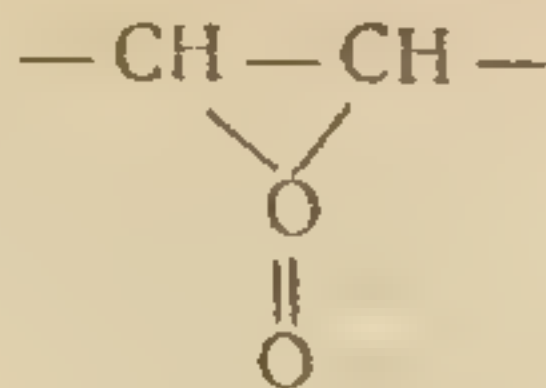
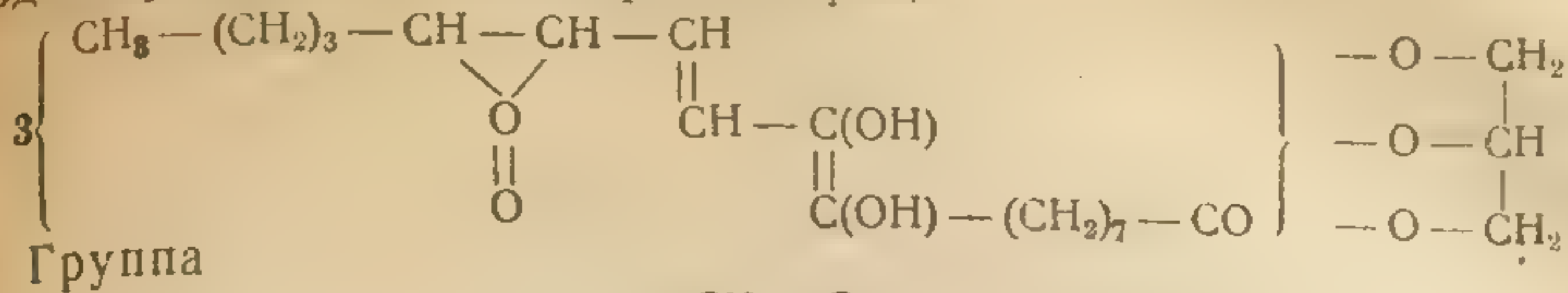
Вышенаписанная реакция обратима: она идет в одном направлении при отщеплении водородов с образованием воды, т. е. при условиях окисления, а в обратном направлении при присоединении двух водородов, в условиях гидрогенизации, редукции и расщепления S-S-глутатиона на две частицы HS-глутатиона.

Компонент B глутатионовой системы является непредельным соединением, которое способно образовать легко-диссоциирующие пероксиды без ликвидации непредельных связей, как это, например, установлено при оксидации высыхающих масел R. Morell и S. Marks'ом ²⁾.

¹⁾ O. Balls и W. Hale. Journ. Amer. Chem. Soc., 54. 2133, (1932).
²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind., 50. 27, 36 T, (1931).

$$3 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_8 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad || \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{CH} - \text{C(OH)} \\ \quad \quad \quad || \quad \quad \quad || \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{C(OH)} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CO} \end{array} \right\} \begin{array}{l} - \text{O} - \text{CH}_2 \\ - \text{O} - \text{CH} \\ - \text{O} - \text{CH}_2 \end{array}$$

Группа


$$\begin{array}{c} \text{—CH—CH—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$$
$$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-$$
$$-\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})-$$

Вареное мясо, лишенное энзимов, но содержащее глутатион, способно жадно поглощать кислород (Horkins). В присутствии кислорода или метиленовой синьки, которые представляют собой акцепторы водорода, происходит отщепление водорода из двух сульфгидрилов и образование дисульфида. Дисульфид способен гидрогенизироваться мышечным веществом, акцептором кислорода и, следовательно, донатором водорода; цистин превращается в цистеин. В присутствии диглицил-*l*-цистина вареный белок обесцвечивает метиленовую синьку, а невареный не обесцвечивает; в вареном белке имеются свободные HS-группы¹⁾.

Окисление цистеина в цистин происходит только в присутствии железа. Соединение цистеина с железом способно поглощать окись углерода; это соединение разлагается при действии света. Соединение глутатиона с никкелем тоже поглощает СО, но этот комплекс не разлагается от света. Глутатион соединяется со многими металлами, как-то: кобальтом, марганцем, цинком и т. п., образуя металлоорганические комплексы подобно гемоглобину, хлорофилу и т. д.; эти комплексы действуют как биокатализаторы.

$$\text{As} \begin{cases} \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CHNH}_2 - \text{COOH} \\ \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CHNH}_2 - \text{COOH} \\ \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CHNH}_2 - \text{COOH} \end{cases}$$

251

Аналогичное соединение образуется с арсено-бензолом, а именно, дицистеил-3-амино-4-гидроксифенил-арсин.

Гормональная функция, а именно, специфическое усиление сахаридного метаболизма, присуща инсулину, имеющему близкое отношение к глутатиону в смысле нахождения в нем пептидного комплекса, содержащего цистеин и заключающего, повидимому, кобальт.

В этой сложной системе функций, носителем коих в значительной мере является сульфгидрогруппа, которые тесно связаны с метаболизмом серы в живом веществе, кератинообразование представляет процесс, регулирующий поступление цистеиновых групп для синтеза глутатиона, инсулина и т. п.

Биохимия мышечной ткани (мяса).

Несмотря на то, что мышечная ткань является наиболее распространенной в смысле общей массы в организме крупных животных (она составляет половину мягких частей организма, или около 30% всего веса тела), несмотря на ее исключительное физиологическое значение с одной стороны, и как пищевого субстрата (мяса) с другой, химическая характеристика состава, в особенности касающаяся белковых веществ, до сих пор еще крайне недостаточна. Помимо белков, о которых будет еще речь впереди, мышечная ткань (мясо) содержит огромное количество разнообразных соединений, встречающихся по большей части в ничтожных дозах, но тем не менее непосредственно отражающих те биохимические превращения, которые происходят в мышце в процессе ее жизненной деятельности и посмертного отмирания. Особенно многочисленны так называемые экстрактивные вещества мышцы, указывающие на глубокую степень распада всего мышечного субстрата, совершающегося в живой мышце.

1-я группа: креатин, креатинин, карнозин, ансерин, карнин, гуанидин, метилгуанидин, имидазолилэтиламин, фосфокреатин.

2-я группа: аденин, ксантин, гипоксантин, мочева кислота, мочевины, инозиновая кислота, адениннуклеотид, аденинпиронуклеотид, аденозин-трифосфорная кислота.

3-я группа: глицин, аланин, лейцин, тирозин, триптофан, пролин, гистидин, аргинин, лизин фосфоаргинин.

4-я группа: холин, нейрин, бетаин, таурин, карнитин. Происхождение креатина¹⁾, креатинина, гуанидина и метилгуанидина связано с аргинином, а происхождение карнозина, ансерина и имидазолилэтиламина связано с гистидином. Аргинин и гистидин являются продуктами глубокого расщепления белков, осуществляемого прижизненно под влиянием протеолитических энзимов. В качестве продуктов деятельности этих последних мы встречаем в составе мышечного экстракта не только гистидин, аргинин и лизин, но и моноаминокислоты глицин, аланин, лейцин, тирозин, триптофан, а также пролин. Нахождение

¹⁾ A. Hunter. Creatine and creatinine, London and New York (1928); Zeit. physiol. Chem., 196, 47 (1931).

фосфоаргинина говорит о наличии в мышечной ткани фосфосинтеаз или энзимов, связывающих фосфорную кислоту.

Замораживание мышц ускоряет гидролиз фосфоаргинина (Meyerhof и Lohmann)¹⁾. Экстрактивный аргинин является характерной составной частью мышц беспозвоночных животных; в мышцах позвоночных животных он почти всегда отсутствует и заменен креатином (Kutscher и Aschermann). Однако, применяя микрометод определения аргинина (аргининаза-ксантгидроловый) Kiech, Luck и Smith²⁾ нашли аргинин в мышцах и в печени крысы. Здесь речь идет не о протеиновом аргинине, а об экстрактивном, т. е. свободном аргинине и фосфоаргинине. В мышцах большинства инвертебрат фосфокреатина обнаружено не было (Eggleton); у ракообразных нет фосфокреатина, и вместо него находится фосфоаргинин.

Morizawa при обработке 50 кг мышц из *Octopus octopodia* нашел гуанин аденин, гипоксантин, ксантин, гистидин, гуанидин, цитозин, карнитин, таурин, большое количество бетаина, креатин, креатинин и новое основание октопин (метилагматин); аргинина или фосфагена обнаружить не удалось.

При обработке 32 кг мышц октопода не было вообще обнаружено карнозина, но были найдены метилагматин и большое количество бетаина — вещество, имеющее состав $C_{27}H_{34}N_5O_8$, строение которого еще не выяснено (T. Iseki)³⁾.

В моче кефалод главным азотистым продуктом обмена является бетаин (Hoppe-Seyler и Linneweh). Но в мышцах *Sepia* аргинин встречается. Много аргинина находится в кефалоподе *Porocampus apollyon*.

У целентерат, морских анелид, эхиуридов и сипункулид аргинина не имеется.

В то время как в мышцах высших позвоночных животных встречаются креатин, карнозин, карнитин, метилгуанидин и пуриновые базы, а также ансерин, в мышцах рыб, октопод, низших позвоночных (селахий и циклостом), а также в мышцах беспозвоночных преобладает бетаин. В моче октопод азот выделяется не в виде мочевины, а в виде аммиака и пуринов (C. Fürth).

В мышцах беспозвоночных совершенно отсутствует мясомолочная кислота (β -оксипропионовая) (Henze) и находится лишь малое количество α -оксипропионовой кислоты.

Фосфорная кислота наряду с пуринами, возникает при ферментативном расщеплении нуклеотидов, входящих в состав нуклеопротеидов. В мышце мы должны иметь сложный набор нуклеиновых энзимов, включая и специальные фосфосинтеазы, дающие происхождение, например, аденозинтрифосфорной кислоте, аденинпиронуклеотиду и т. п.

Таким образом, сложный состав экстракта мышечной ткани указывает на весьма интенсивные ферментативные процессы, и на обогащенность мышц энзимами. Белки мяса до настоящего времени крайне мало изучены. Это обуславливается значительной мере тем обстоятельством, что отделение мясных белков

¹⁾ Biochem. Zeit., 196, 32 (1928).

²⁾ Journ. Biol. Chem., 90, 677 (1930).

³⁾ Zeit. phys. Chem., 203, 259 (1931).

представляет большие затруднения в виду их крайней изменчивости. Если после промывки от крови с 0,6% раствором NaCl мышцу подвергнуть замораживанию и растереть в мышечный снег, и затем отжать этот последний на холоде, то получается мышечный сок, который называют мышечной плазмой, по аналогии с кровяной плазмой. Эта плазма необычайно быстро коагулирует при 18° у теплокровных, и немногим выше 0° у лягушки. Продукт коагуляции, названный миозином, аналогичен фибрину крови (Halliburton). Нативное растворимое белковое вещество мышечной плазмы, названное миозиногеном и миогеном аналогично фибриногену, свертывается под влиянием миозин-фермента при образовании кислой реакции. При извлечении промытой мышцы посредством 5%-го раствора $MgSO_4$ и осаждении вытяжки с $MgSO_4$ получают две фракции, а, именно, мускулин или миозинфибрин и миоген или миогенфибрин, оба уже вторично измененные под влиянием энзимов. Мускулин представляет собою глобулин, осаждаемый 50% $MgSO_4$ или 12,24% $(NH_4)_2SO_4$. Он составляет около 20% белков кроличьего мяса (Fürth). Миоген, составляющий около 80% белков мяса, не является глобулином, а представляет белок особого рода; он очень легко превращается в нерастворимый миогенфибрин. Это превращение, повидимому, может иметь место и в природных условиях, при которых оно однако, является обратимым, что может быть приписано участию особого энзима антагониста миогенфермента. На это дает указание Saxl, который нашел, что в свежей мышце кролика количество белков стромы, неизвлекаемых водою и раствором соли, может варьировать от 11,5% до 21,6%; тогда как в окоченелой мышце кролика количество неизвлекаемых белков достигает от 71,4 до 73,4%.

При отключении мышцы от циркулирующей через нее кислородсодержащей крови, она испытывает спонтанное (самопроизвольное) окоченение, которое вызвано однако ферментодействием. Оно отличается от теплового окоченения, наблюдаемого при нагревании мышцы до 47—50° у теплокровных; у птиц оно наступает при 53°, у лягушек — при 40°. Окоченение может вызвать дистиллированная вода и кислоты, даже CO_2 , а также хлороформ, эфир, спирт, алкалоиды.

Однако окоченение едва ли можно приписать образованию миозиновой коагуляции, ибо ультрамикроскопические зернышки, которые считались характерными для мертвой мышцы, были обнаружены также в живой мышце. Многие говорят за то, что мышечное сокращение тождественно с физиологическим окоченением; последнее обратно разрешается под влиянием солевого раствора, содержащего бикарбонат натрия, как это имеет место в циркулирующей крови¹⁾. Явление мертвого окоченения заключается, в сущности, в усиленном поглощении мышцею воды под влиянием молочной кислоты (Fürth и Lenk); набухает анизотропное вещество. Мышечная работа, которая также связана с образованием молочной кислоты, способствует физиологичес-

¹⁾ Hofmeisters Beiträge 9.

кому окоченению. Од-
более значительных к
лит уже коагуляция и
родоемкость мышцы
даст отбухание и рас-
Молочная кислота
точный трисахарид Са
Из молочной кислоты
из которого происходи
В мышечной пуль-
ружены 4 гексозафос-
Эмбдена или прежний
фосфорный эстер Гар-
цидного ригора; 3) д
к норм. HCl; 4) дифос-
из этих эстеров превр-
с мышечным экстракт
мышечного сокраще-
фосфорную и молочн
Процессы, соверш
показал Эмбден, гор
щие фазы:

I. Сокращение. 1)
фосфорного эстера н
пление адениннуклеот
и аденин.

II. Расслабление (2)
синтез монофосфо

III. Восстановление
монофосфорного эсте

Аденин-нуклеотид
чаются во всех живо
в состав коэнзима в
ним молочной кисл
инактивированных во
образующая активно
нипиронуклеотида,
пиронуклеотид синте
фосфата при щелоч
фосфата не расщепл
моноэстер Эмбдена.
кислоту требует мен
ние пиронуклеотида
форной кислотой и
межуточного эстера
фосфокреатина или
пиронуклеотида воз
последний, однако,
винпиронуклеотиду.

¹⁾ Journ. n.

кому окоченению. Однако, при накоплении в мертвой мышце более значительных концентраций молочной кислоты, происходит уже коагуляция или осаждение белковых веществ; при этом водоемкость мышцы понижается, выделяется часть воды, наступает отбухание и расслабление окоченения.

Молочная кислота образуется из гликогена через промежуточный трисахарид Sahiun'a¹⁾ и гексозамонифосфорный эстер. Из молочной кислоты в печени возникает печеночный гликоген, из которого происходит глюкоза, поступающая в кровь и в мышцу.

В мышечной пульпе (мякоти), экстракте и соке были обнаружены 4 гексозафосфорных эстера: 1) монофосфорный эстер Эмбдена или прежний лактацидоген нормальной мышцы; 2) дифосфорный эстер Гардена и Юнга, найденный в периоде алактацидного ригора; 3) дифосфорный эстер Ломана, резистентный к норм. HCl; 4) дифосфорный эстер Ломана и Липманна. Каждый из этих эстеров превращается в молочную кислоту при инкубации с мышечным экстрактом, содержащим энзим и коэнзим. Во время мышечного сокращения происходит расщепление эстеров на фосфорную и молочную кислоты²⁾.

Процессы, совершающиеся при мышечном сокращении, как показал Эмбден, гораздо сложнее. Можно установить следующие фазы:

I. Сокращение. 1) синтез пирфосфатов; 2) расщепление монофосфорного эстера на гексозу и фосфорную кислоту; 3) расщепление адениннуклеотида на аммиак, фосфорную кислоту, пентозу и аденин.

II. Расслабление (релаксация). 1) расщепление пирфосфата; 2) синтез монофосфорного эстера.

III. Восстановление. 1) синтез пирфосфатов; 2) стабилизация монофосфорного эстера.

Аденин-нуклеотид, аденозин- и аденин-пиронуклеотиды встречаются во всех животных тканях. Аденин-пиронуклеотид входит в состав коэнзима в энзимной системе, заведующей образованием молочной кислоты в мышце. В мышечных экстрактах, инактивированных вследствие автолиза или диализа, лактацидообразующая активность возвращается после прибавления аденинпиронуклеотида, фосфатов и магниевых солей. Аденинпиронуклеотид синтезируется в мышце из нуклеотида и ортофосфата при щелочной реакции (Lehnhartz)²⁾. В присутствии фосфата не расщепляется Гарден-Юнгковский ди-эстер, а только моноэстер Эмбдена. Но ди-эстер для ферментации в молочную кислоту требует менее пиронуклеотида, чем моноэстер. Значение пиронуклеотида состоит в установлении связи между фосфорной кислотой и гексозой и в образовании лабильного промежуточного эстера. Пиронуклеотид участвует также в синтезе фосфокреатина или фосфагена. При дезаминировании аденинпиронуклеотида возникает аммиак и гипоксантинпиронуклеотид; последний, однако, не имеет свойств коэнзима, присущих аденинпиронуклеотиду.

¹⁾ Journ. Biol. Chem., 94, 29, 253 (1931).

²⁾ Robison. The significance of phosphoric esters in metabolism, 1932.

Сокращение мышц, как показали опыты E. Lundsgaard¹⁾, может происходить без наличия молочной кислоты. Если в мышцу инъецировать небольшое количество иодоуксусной или бромуксусной кислоты, то она скоро делается иодоуксусной (твердой); при раздражениях она испытывает сокращение, но при этом не образуется вовсе молочной кислоты. При этих алактицидных сокращениях происходит: 1) разложение фосфокреатина с выделением аммиака и 2) разложение пиронуклеотида с выделением аммониевого фосфата; 3) фосфат аммония соединяется с гексозой при образовании моноэстера Эмбдена и диэстера Гарден-Юнга, при этом освобождается аммиак; 4) аммиак вызывает расщепление гликогена, и 5) наступает эстерификация гексозы.

В мышцах речного рака вместо фосфокреатина аналогичным образом действует фосфоаргинин. В мышцах, отравленных иодоуксусной кислотой во время их активности, реакция остается щелочной. В окислительной фазе восстановления наблюдаются следующие обратные процессы: 1) синтез фосфокреатина; 2) полное удаление молочной кислоты и синтез гликогена; 3) реаминирование пиронуклеотида, сопровождаемое дезаминированием аминокислот; 4) обратный синтез пиронуклеотида из ортофосфата.

Помимо вышеуказанных ферментически направляемых реакций в мышечной ткани имеют место дегидрирования алифатических кислот, образование фумаровой и малеиновой кислот из янтарной, которая происходит из аспарагиновой и глутаминовой кислот, а также превращение глицеринофосфорной и гексозофосфорной кислот в пирувиновую. Если изолированный от организма животный орган, например, печень, селезенку, почки и т. п. сохранять в асептических или антисептических условиях при температуре 37° в течение некоторого времени, то наступает так называемое самопереваривание органа или автолиз, обусловленное действием энзимов. Так как животные органы состоят преимущественно из белковых веществ, то автолиз представляет собою действие протеолитических энзимов, заключенных в нативных белках органов, на белки органов. Наличие минеральных и органических кислот способствует автолизу (Hedin и Rowland).

Hedin в селезенке быка обнаружил три протеолитических энзима, принимающих участие при автолизе 1) α -протеазу, работающую при слабо щелочной реакции, 2) β -протеазу, расщепляющую белок при слабо кислой реакции, 3) эрептазу, расщепляющую при слабо щелочной реакции уже не сам белок, а продукт его неглубокого протеолитического преобразования. В печени и в почках не было найдено α -протеазы.

Лягушечья мышца содержит 6 специфических дегидрогеназ, сукциназу, цитразу, лактазу, глицерофосфатазу, фумаразу и пирувазу (Collett, Rheinberger и Little²⁾).

Посмертный автолитический распад ткани может быть либо ускорен, либо задержан наличием различных веществ. Напри-

1) Zeit. phys. Chem., 200, 149, 273 (1931). Biochem. Zeit. 217, 162 (1930)
2) Journ. Biol. Chem. 100 271 (1933).

мер, мышьяковистая кислота приостанавливает автолиз, а фосфор стимулирует его (Hess и Saxl). Наличие кислорода задерживает, а наличие углекислоты усиливает автолиз (Laqueur). Патологически измененный орган легче испытывает автолиз, чем нормальный. Изучая продукты автолиза органов, а также действие органических прессосок на белок, Hedin мог констатировать, что продукты автолиза не отличаются от продуктов глубокого расщепления белка пищеварительными ферментами.

При автолизе, однако, происходит не только расщепление белков, но имеет место расщепление липидов, глицидов, дезаминирование аминокислот, превращение нуклеиновых веществ, окислительные, редукирующие, синтетические процессы.

Автолитические изменения в изолированных частях организма нельзя сравнивать с изменениями, совершающимися в прижизненных условиях; в переживающем органе, в котором поддерживается циркуляция питательной среды, автолиз обычно не имеет места, хотя и в данном случае при исключении связи органа с другими частями организма, осуществляемой посредством общего кровяного потока, и посредством иннервации, мы не имеем воспроизведения нормальных условий жизнедеятельности.

Посмертные изменения тканей или частей организма, находящихся в асептической или в антисептической консервации, однако, могут быть иными, чем наблюдаемые при автолизе. С проблемой посмертных изменений мышечной ткани или мяса мы встречаемся как с проблемой, имеющей очень большое практическое значение, имея в виду, что мясо свежееубитого животного считается менее пригодным для пищевого использования и должно испытать какой-то процесс „созревания“, сообщаемой мясу как бы лучшую усвояемость, и состоящий в выдерживании мяса в течение одних или многих суток при пониженной или при обыкновенной температуре. В чем собственно заключается созревание мяса мы не знаем; вскоре после смерти животного наступает окоченение мышц, обусловливаемое накоплением молочной кислоты; в дальнейшем, однако, происходит размягчение мышечных волокон. Под влиянием молочной кислоты и ферментов мясо утрачивает жесткость и способно при надавливании отделять мясной сок. Этот процесс созревания производит изменение в дисперсной системе коллоидов мяса; сначала наблюдается набухание белков, увеличение их водоемкости, вызванное влиянием малых концентраций молочной кислоты, затем при увеличении кислотности набухание белков сменяется их отбуханием; при чем имеет место выделение воды (синерезис).

Коллоидно-химические изменения являются следствием ферментатического процесса, касающегося преимущественно образования молочной кислоты из гликогена и представляющего собой непосредственное продолжение прижизненного процесса обмена веществ в мускульной ткани. Созревание мяса весьма мало напоминает автолитический процесс, ибо деятельность протеолитических ферментов при созревании мяса ограничена, как показало ближайшее исследование белков кроличьего мяса при хранении их в толуоле при 17° в течение 1, 2 и 27 суток.

ТАБЛИЦА 34.

Изменение белков мяса при хранении в толуоле при 17°.

Продол- житель- ность хранения в сутках	Влаж- ность мяса в %	Содержание азота в % от сухого вещества						
		Общее количе- ство	Раство- римый в воде	Альбу- мино- вый	Пепто- новый	Оста- точный	Глобу- лин- ный	Аммиач- ный
0	76,98	14,10	3,08	1,43	0,52	1,12	3,08	0
1	76,89	14,10	2,99	1,21	0,56	1,20	2,12	0
2	76,78	14,10	3,18	1,28	0,60	1,20	1,85	0
27	78,19	14,10	3,12	0,87	0,96	1,29	—	0

После 27-суточного хранения мяса при 17° наблюдается увеличение его водоемкости, но почти не изменяется количество водорастворимых азотистых веществ и экстрактивного азота; происходит некоторое уменьшение альбуминов и нарастание пептонов, значительное снижение количества глобулинов (соле-растворимых белков). Энзиматический процесс имеет место, но он не углубляется далее стадии пептонов; при этом распаду подлежат в большей степени глобулины, чем альбумины. Таким образом, изменения белков, имеющие место при созревании мяса в указанных выше условиях, несколько не типичны для автолиза.

При техническом анализе мяса можно различать три фракции белков: 1) водоизвлекаемые белки (альбумины), 2) солеизвлекаемые белки (глобулины); 3) неизвлекаемые белки.

В нативном мясе процент азота неизвлекаемых белков по отношению ко всему азоту составляет от 44,7 до 57,30. При толуольном созревании мяса при 37°, процентное содержание неизвлекаемого азота повышается до 72,0—79,7; затем оно снижается до 76,7 (2 суток), до 72,67 (25 суток) и до 75,12 (140 суток). Сколько-либо значительного распада мышечных белков с образованием растворимых продуктов и даже накопления растворимых пептонов вовсе не наблюдается при хранении мяса даже в течение 140 суток при 37°; напротив, большая часть мясных белков переходит уже в течение первых суток в нерастворимое состояние, неизменяемое при дальнейшем хранении. При созревании мяса имеет место отнюдь не автолитический процесс, не распад белковых веществ до пептонов, пептидов и аминокислот, а, напротив, своеобразный процесс коагуляции глобулинов в глобуланы, при чем последние, повидимому, становятся недоступными для наличных протеолитических энзимов и стабилизируются при хранении мяса в виде неизвлекаемых белков. Мясо после созревания становится более резистентным не только к протеазам мышцы, но и к протеазам микрофлоры, в чем отчасти и следует искать объяснения практического значения созревания мяса.

Безмикробное хранение мяса с целью его созревания достигается в герметически закрытом пространстве, насыщенном парами сероуглерода при 18°. Этот способ хранения мяса допускает одновременно его созревание, тогда как при холодильном хранении мяса созревание его сильно замедляется.

Herzog, Hoffmann
Abderhalden, Jena,
Meyer-Bodansky. Int.
O. Kestner. Chemie der
A. Kossel. Protamine un
S. Edlbacher. Die Str
1927.
H. Mitchell and T. H
P. Hawk and O. Ber
1931.
A. Mon-Spiegel. Die
Ch. Gränacher. Die
Proteine.
E. Klargmann. Die Rolle
Lehrbuch der Proteine, 19
E. Fischer. Untersuch
1923.
Mc. Conce. Chemistry
10, 1 (1930).
Vickery and Osborn
Proteins. Physiol. Reviews, 8,
Lewis. Sulphur Metabolis
M. W. Onslow. The prin
T. Osborne. The vegeta
H. D. Dakin. Oxidation
R. Wurmser. Oxydations
Meyernhof. Chemical D
199, 531 (1923).
J. K. Parnas. The Che
1932, 431. Его же: L
biol., 1929.
O. Meyerhof. The C
Ego же: Die chem
T. A. Milroy. The pres
sm. Physiol. Rev. 11, 515.
Th. Cahn, J. Houge
nant la contraction muscula
J. Houget II. Compositi
de Physiol. et physicoch
D. Needham. The bloc
G. Boehn и R. Sign
L. Caro. Arch. scien. bi
H. J. Deuticke. Arch.
M. N. Dirken и H. J.
J. T. Edsall. Journ. bi
M. J. Galvialo и C.
J. Hensay. Arch. ges
A. L. Muralt и J. T.
A. L. Muralt и G. H. P.
G. B. Ray и G. H. P.
E. C. Smith. Proc. Ro
H. H. Weber. Ber. R
G. E. Wladimirov.
W. Ritchie и A. H.

Литература.

Химия белков.

- Herzog, Hoffmann und Kratzky. Handbuch der Biochemie der Menschen und der Tiere, Jena, 1930.
- E. Abderhalden. Lehrbuch der physiologischen Chemie, Berlin, 1931.
- Meyer-Bodansky. Introduction of physiological chemistry, New-York, 1930.
- O. Kestner. Chemie der Eiweisskörper.
- A. Kossel. Protamine und Histone, 1929.
- S. Edlbacher. Die Strukturchemie der Aminosäuren und Eiweisskörper, Leipzig, 1927.
- H. Mitchell and T. Hamilton. Biochemistry of the Amino acids, 1929.
- P. Hawk and O. Bergeim. Practical physiological chemistry. Philadelphia, 1931.
- A. Mona-Spiegel. Die Globuline.
- Ch. Gränacher. Die neueren Untersuchungen zur Konstitutionsaufklärung der Proteine.
- E. Klarman. Die Rolle der zyklischen Aminosäureanhydride in der neueren Strukturchemie der Proteine, 1929.
- E. Fischer. Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine. I и II, 1923.
- Mc. Conce. Chemistry of Degradation of Protein Nitrogen. Physiol. Reviews, 10, 1 (1930).
- Vickery and Osborne. A Review of Hypotheses of the Structure of Proteins. Physiol. Reviews, 8, 393 (1928).
- Lewis. Sulphur Metabolism, Physiol. Review, 4, 394 (1924).
- M. W. Onslow. The principles of plant biochemistry, New-York, 1931.
- T. Osborne. The vegetable Proteins, 1924.
- H. D. Dakin. Oxidations und Reductions in the Animal Body. London.
- R. Wurmser. Oxydations et Reductions. Paris.
- Meyernhof. Chemical Dynamics of Life Phenomena. London, 1924; Pflügers Arch., 199, 531 (1923).

Химия мышц.

- J. K. Parnas. The Chemistry of Muscle. Annual Review of Biochemistry, Vol. I, 1932, 431. Его же: Le metabolisme des muscles en activité. Compt. rend Soc. biol., 1929.
- O. Meyerhof. The Chemistry muscular contraction. Lancet, 1930, 1415. (Review). Его же: Die chemischen Vorgänge im Muskel. Berlin, 1930.
- T. A. Milroy. The present status of the chemistry of skeletal muscle metabolism. Physiol. Rev. 11, 515 (1931).
- Th. Cahn, J. Houget et R. Jacquot. Modifications chimiques accompagnant la contraction musculaire et l'hypothermie.
- J. Houget II. Composition du muscle, du foie et du sang des chiens normaux. Ann. de Physiol. et physicochimie biologique IX, № 2, 205 (1933).
- D. Needham. The biochemistry of muscle. London, 1932.

Мышечные протеины.

- G. Boehn и R. Signer. Helv. Chim. Act., 14, 1370 (1931).
- L. Caro. Arch. scienc. biol., 14, 247 (1930).
- H. J. Deuticke. Arch. ges. Physiol., 224, 1 (1930).
- M. N. Dirken и H. J. Mook. Journ. Physiol., 69, 210 (1930).
- J. T. Edsall. Journ. biol. Chem. 89, 291 (1930).
- M. J. Galvialo и C. J. Keines. Biochem. Zeit., 222, 123 (1930).
- J. Hensay. Arch. ges. Physiol., 224, 43 (1930).
- A. L. Muralt и J. T. Edsall. Journ. biol. Chem., 89, 349 (1930).
- A. L. Muralt и J. T. Edsall. Trans. Faraday Soc., 26, 837 (1930).
- G. B. Ray и G. H. Paff. Am. Journ. Physiol., 94, 521 (1930).
- G. B. Ray и G. H. Paff. Там же, 93, 683 (1930).
- E. C. Smith. Proc. Roy Soc. London, B. 105, 579 (1930).
- H. H. Weber. Ber. gesam. Physiol. и Pharmacol. 61, 382 (1931);
- G. E. Wladimirov. Biochem. Zeit., 222, 135, (1931).
- W. Ritchie и A. Hogan. Journ. Am. Chem. Soc., 1929, № 3. 880.

Обработка животного сырья.

J. Paessler. Lederbereitung; L. Brühl. Fischhaut; R. Neunzig. Vogelhaut.
E. Ahl. Amphibien und Reptilienhaut; J. Paessler. Säugertierleder; G. Rivot.
Verarbeitung und Verwendung der Säugetierhaut; R. v. Ostertag. Därme, Schlund,
Magen und Blasen der Haussäugetiere; L. Brühl. Faserstoffe aus Fischhaut; E. Klump.
Verarbeitung der Pelze (Kürschnererei); G. Frölich, W. Spottel ■ E. Tänze.
Haare der Haussäuger.

F. Pax и W. Arndt. Die Rohstoffe des Tierreichs.

Ch. Ziegler. Le tannage de peaux d'animaux marins. Industrie de la me
в Le Cuir Technique, 15, 2, 23 (1925).

W. Biedermann. Das Haarkleid der Säugetiere. Ergebnisse Biologie. 4 (1928)

H. Bittner. Haut als Industrieartikel. Tierkunde und Tierzucht, 5 (1928).

G. Rosenberg. Furs and Furrery. London, 1927.

H. Schirmer. Die Technik der Kürschnererei. Leipzig, 1928.

С. Чомахидзе. Технология кокона и его первоначальная обработка. 1928

Кожевенное производство.

H. R. Procter. The Principles of Leather Manufacture. London, 1922.

J. A. Wilson. Die moderne Chemie in der Lederindustrie. Leipzig, 1925.

A. Wagner и J. Paessler. Handbuch für die gesamte Gerberei. 2 B
Leipzig, 1925.

A. Bloch. Gelatine und Kollagen. In-Diss. Techn. Hochschule Charlotten
burg, 1927.

J. Alexander. Glue and Gelatin.

A. Kuntzel. Die Histologie der tierischen Haut vor und während der
ledertechn. Behandlung. Leipzig, 1925.

K. Freudenberg. Nachweis, Isolierung, Abbau und Aufbau-studien auf
dem Gebiete der Gerbstoffe. Abderhaldens Handbuch d. biologischen Arbeitsmethoden,
Abt. 1. Teil, 10, 439 - 544, 1921

E. Fischer. Untersuchungen über Depside und Gerbstoffe. Berlin, 1919.

J. Jettmar. Handbuch der Chromgerbung.

M. Lamb. Die Chromlederfabrikation. Berlin, 1925.

H. Stadlinger. Die Leimfibel. Berlin, 1928.

Грассер. Руководство по кожевенной химии.

Гнам. Дубильные вещества.

F. N. Peters, and H. J. Brownlee. Furfural. Amer. Chem. Soc. Mono-
graphy Series, 1932.

Morse. Applied Biochemistry. 1925.

K. Freudenberg. Tannin-Cellulose-Lignin. 1933.

Bergmann. Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation. 1933

Периодика: Collegium; Le Cuir; Journ. Amer. Leather Chemists Association;
Journ. Int. Soc. Leath. Trades Chemists; Gerber; Вестник Кожевенного Синдиката.

Пептическое и трип

Применение методов

аналитических энзим

дается в виде сложных

групп: пептида

креатический эрепси

и трипептиды, и во

птонов, казеина и бел

II группа: трипта

Они не атакуют

жировых веществ (каз

расщепляет пептоны

III группа: трипси

назой. Не атакуют ди

мины, гистоны, а та

ни, фибрин, глютин,

IV группа: пепсин

щепляет пептонов. От

щепляет белковые веществ

Только для пепти

отношение межд

эрепсин може

роению субстрата

триптазы, трип

пептидных свя

Очевидно

и в протеинах

трех различ

фического возде

становится досту

Пепсин досту

риптазы. Трипсин пр

щепления белка не

рат для эрепсина.

E. Le Breton¹⁾ дае

ификацию протидол

А. Протеидаз

белки (протиды, пр

ПЯТАЯ ГЛАВА.

1. Пептическое и триптическое расщепление протеинов.

Применение методов адсорбции для разделения протидолитических энзимов, которые по большей части встречаются в виде сложных, еще не вполне разъясненных энзимных смесей, дает возможность различения 4 главных групп:

I группа: пептидазы, к которым относятся кишечный и панкреатический эрепсина. Они способны расщеплять только ди- и трипептиды, и вовсе не атакуют пептонов, протаминов, гистонов, казеина и белковых веществ.

II группа: триптазы; неактивированный трипсин или панкреатин. Он не атакует ди- и трипептидов, а также не атакует белковых веществ (казеина, фибрина, глутина, зеина и т. д.), но расщепляет пептоны, протамины и гистоны.

III группа: трипсин или триптаза, активированная энтерокиназой. Не атакует ди- и трипептидов, атакует пептоны, протамины, гистоны, а также расщепляет белковые вещества (казеин, фибрин, глутин, глобулины растительные и животные).

IV группа: пепсин. Не атакует ди- и трипептидов. Не расщепляет пептонов. Отщепляет лизин от туюогистона, расщепляет белковые вещества до стадии пептонов.

Только для пептидаз (эрепсина) выяснено специфическое взаимоотношение между строением субстрата и энзимом. Только эрепсин может разрывать пептидные связи; какому строению субстрата соответствуют специфические энзимодействия триптазы, трипсина и пепсина, совершенно неизвестно, однако пептидных связей непосредственно они расщепляют не в состоянии. Очевидно, подобных связей в пептонах, протаминах, гистонах и в протеинах не имеется, а имеются какие-то другие строения трех различных типов, соответствующие трем типам специфического воздействия триптазы, трипсина и пепсина. Протеин становится доступным триптазе только после ее обработки пепсином. Пепсин освобождает какие-то группировки, которые делают доступным протеин в виде пептона воздействию на него триптазы. Трипсин не нуждается в посредничестве пепсина для расщепления белка до стадии полипептидов, подготавливая субстрат для эрепсина.

Е. Le Breton¹⁾ дает несколько более детализированную классификацию протидолитических или протеолитических, т. е. расщепляющих протиды или белки энзимов.

А. Протеидазы — энзимы, расщепляющие натуральные белки (протиды, протеины и протеиды).

¹⁾ Bull. Soc. chim. biol., 14, 417 (1932) Conférence.

1. Пепсиназы; активны в кислой области, фиксируются катионами белка, т. е. электропозитивным субстратом, приводят к высокомолекулярным полипептидам. В активаторах они не нуждаются.

2. Триптазы; активны в щелочной области, фиксируются анионами белка, т. е. электронегативным субстратом, дают аминокислоты в качестве продуктов энзимолитиза. Работают только при наличии киназы, природа которой еще не выяснена.

3. Папаиназы; активны в нейтральной области, фиксируются изоэлектрическим белком т. е. изоэлектрическим субстратом, приводят к маломолекулярным полипептидам, нуждаются в присутствии активаторов, каковыми могут быть HS, HCN, цистеин, глутатион-SH.

В. Протаминазы — энзимы, отщепляющие аргинин от протаминов; не нуждаются в киназах; вызывают превращение клупеина и сальмина в клупеан и сальман и вообще превращение протаминов в протаманы.

С. Пептидазы энзимы, расщепляющие пептиды; они блокируются в присутствии цистеина, глутатиона SH, HCN и H₂S.

1. Карбоксиполипептидазы; фиксируются карбоксильной группой полипептида и смежной с ним иминогруппой пептидной связи; дают пептиды, содержащие свободный карбоксил.

2. Аминополипептидазы; фиксируются аминокислотной группой полипептида и иминогруппой пептидной связи, дают пептиды, содержащие свободную аминокислотную группу.

3. Дипептидазы; расщепляют только дипептиды.

4. Пропилипептидазы, или пролиназы; фиксируются иминогруппой пролина и пептидной связью; отщепляют пролин.

5. Иминопептидазы; фиксируются только иминогруппой пептидной связи, атакуют субстрат при отсутствии аминокислотной группы и карбоксила. Из них:

а) аргиназа отщепляет гуанидиновую группу от аргинина; б) гистидиназа раскрывает имидазольное кольцо.

Waldschmidt Leitz дает следующее распределение протидолитических энзимов различного происхождения:

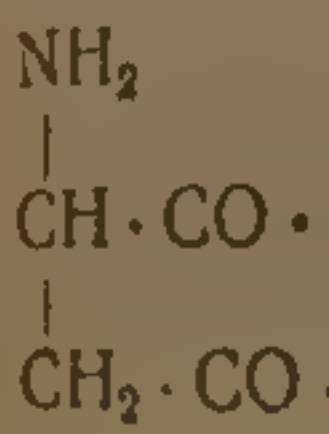
ТАБЛИЦА 35.
Протидолитические энзимы.

Панкреатические энзимы	Тканевые энзимы	Энзимы дрожжей	Энзимы лейкоцитов
Протеидаза (триптаза)	Катепсин (папаиназа)	Папаиназа	Катепсин
Протаминаза	—	—	—
Карбоксиполипептидаза	Карбоксиполипептидаза	Карбоксиполипептидаза	Карбоксиполипептидаза
Аминополипептидаза	Аминополипептидаза	Аминополипептидаза	Аминополипептидаза
Дипептидаза	Дипептидаза	Дипептидаза	Дипептидаза
Пролиназа	Пролиназа	Пролиназа	—
Иминопептидаза	—	—	—

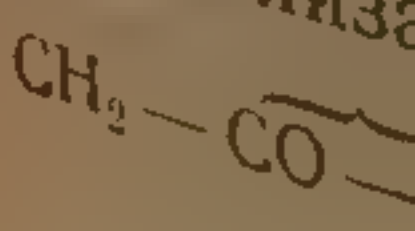
Из дрожжевых автолизатов были изолированы четыре энзима: 1) протеиназа, расщепляющая протеины до аминокислот; 2) полипептидаза; 3) дипептидаза и 4) аспарагиназа.

Дипептидаза расщепляет свободные аминокислоты, имеющие свободную группу в виде амидной группы, в которых амидная группа находится в соединении типа: R·CH·(NH₂)

Это соединение распадается на аспарагин; последний действует в α-положении пептидов, со свободной кислотой не реагирует. Подобно аспарагиназе. Подобен аспарагиназе.



Этот пентапептид, не расщепляемый трипсином, не расщепляется энтерокиназой на пептидную группу, но присоединяется к трипсину, создавая трипсин-пептид. Под влиянием трипсина расщепляется энтерокиназой.

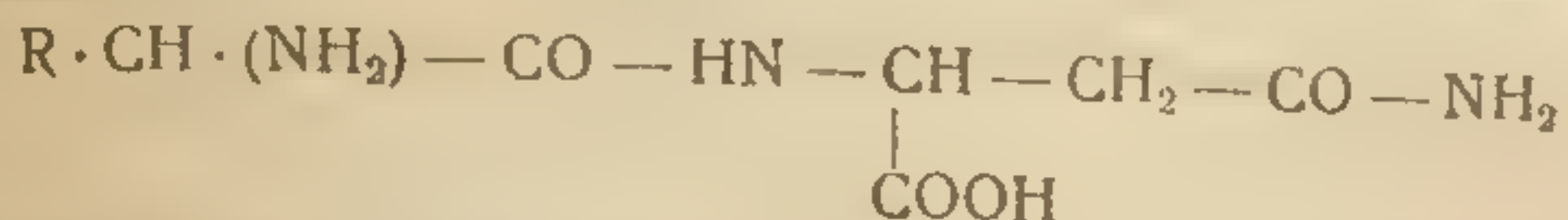


Расщепление энзимом происходит посредством гидратации.

1) Zeit. physiol. Chem. 2) Journ. Biochem.

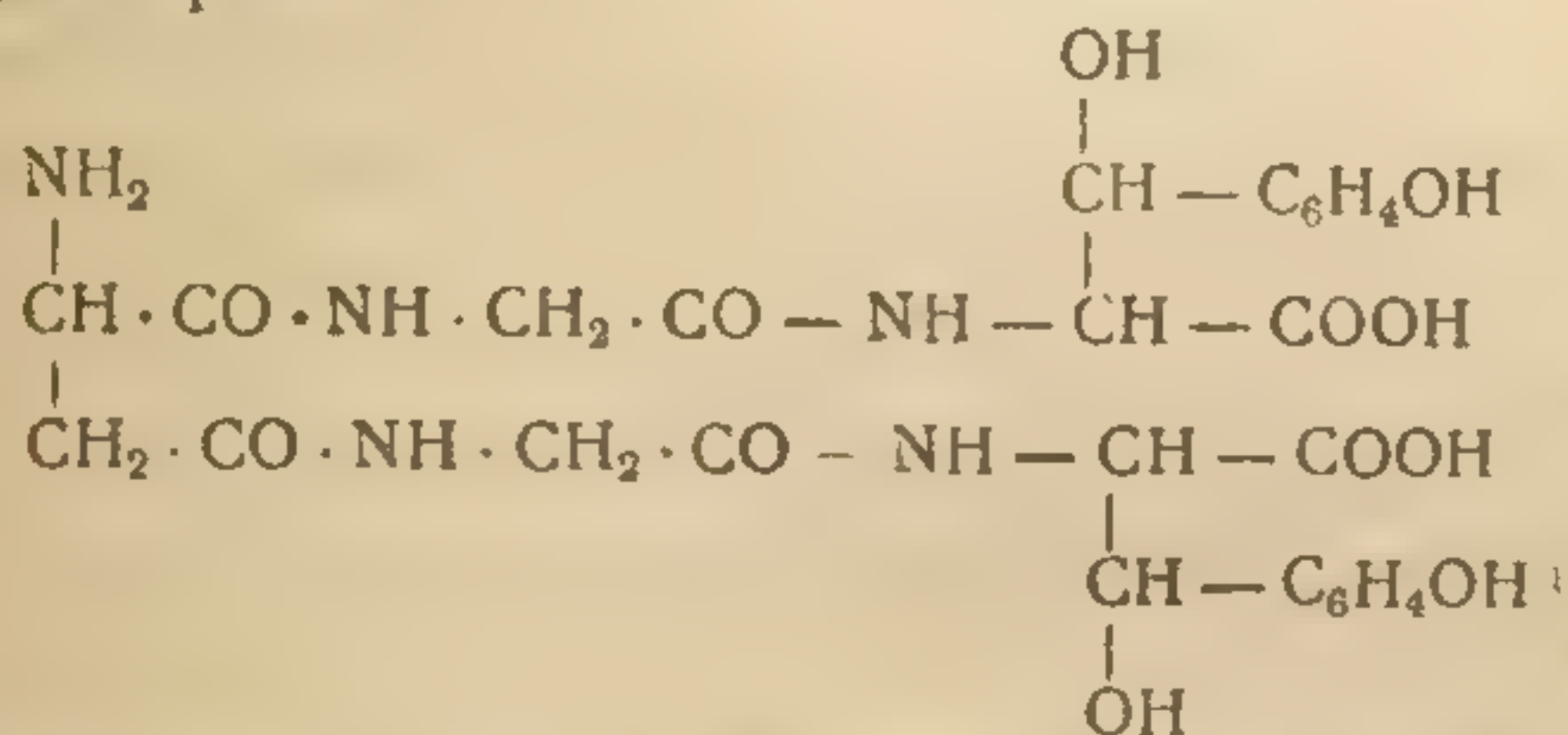
Дипептидаза расщепляет только такие дипептиды, которые имеют свободные амино-группу и карбоксил в α положении по отношению к пептидной связи. Полипептидаза атакует полипептиды, имеющие свободную аминогруппу и связанную карбоксильную группу в виде эстера или амида.

Аспарагиназа неактивна по отношению к дериватам аспарагина, в которых аминогруппа, находящаяся в β -положении относительно амидной группы, чем-либо замещена, как, например, в соединении типа:



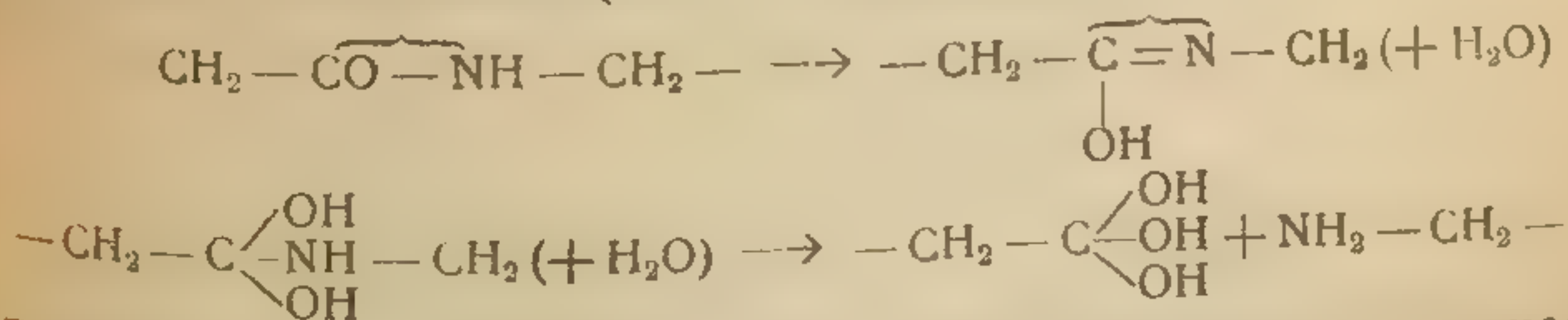
Это соединение расщепляется дипептидазой на аминокислоту и аспарагин; последний не атакуется дрожжевой аспарагиназой, которая действует только при наличии амидной группы, находящейся в α -положении к амино-группе (Willstätter и Grassmann)¹.

Полипептиды, содержащие в своем составе остатки аспарагиновой кислоты не расщепляются трипсином, без наличия энтерокиназы. Подобно аспарагинилтироzinу ведет себя также аспарагинилдиглицилтирозин:



Этот пентапептид не гидролизуется пепсином, эрепсином и трипсином, не расщепляется при действии трипсина, ак ивированного энтерокиназой. Трипсинкиназа не влияет специфически на пептидную связь между аспарагиновой кислотой и тирозином, но присутствие аспарагиновой кислоты в строении полипептида создает условие специфического расщепления. Глицилтирозин после связывания свободной аминогруппы аспарагином утрачивает способность расщепляться эрепсином, но расщепляется трипсинкиназой (Jujiro Matsui)².

Под влиянием протидолитического энзима пептидная связь испытывает энолизацию (Euler и Josephson):



Расщепление энолизированной пептидной связи совершается посредством гидратации неопределенной связи и гидролитического разрыва.

¹) Zeit. physiol. Chem., 153, 250 (1926); Grassmann. Untersuchungen über die Spezifität proteolytischer Pflanzenenzyme. München, 1928.

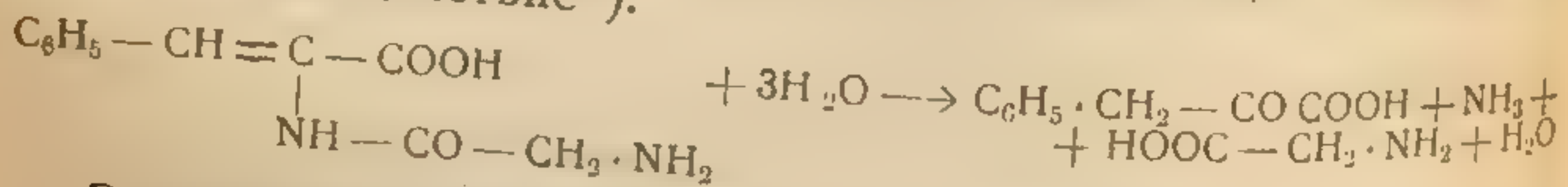
²) Journ. Biochem., 17, 163 (1933).

Панкреатические энзимы глицероловой вытяжки поджелудочной железы можно разделить при помощи различных адсорбентов и при различных pH , а также применяя различного состава элюирующие (вымывающие) растворы. Ход разделения противодолитических энзимов представлен в следующей таблице:

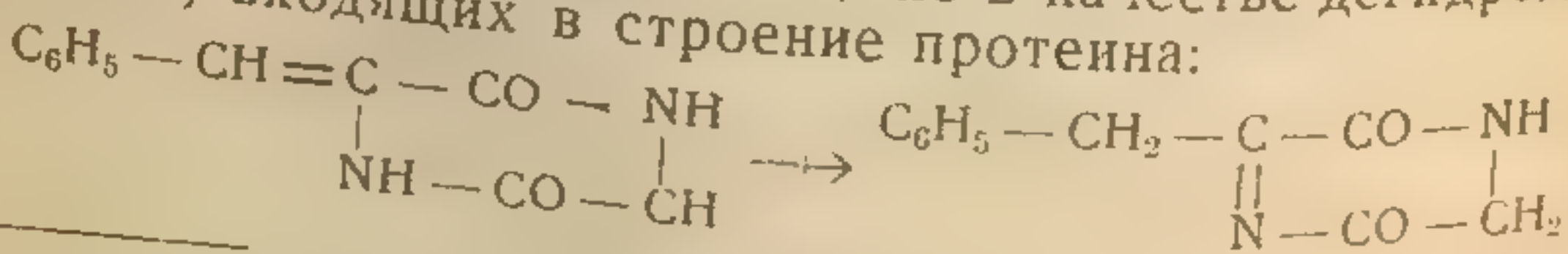
ТАБЛИЦА 36.
Разделение энзимов. Глицероловый экстракт.
(Адсорбция с Al_2O_3 с при

<p>↓</p> <p>Адсорбат А</p> <p>Элюция содержит:</p> <table><tr><td><ol style="list-style-type: none">1. Аминопептидазу2. Дипептидазу3. Пролиназу</td><td rowspan="2">} так назыв. „эрепсин“</td></tr></table> <p>(Адсорбция с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при $\text{pH } 4$)</p>		<ol style="list-style-type: none">1. Аминопептидазу2. Дипептидазу3. Пролиназу	} так назыв. „эрепсин“	<p>↓</p> <p>Маточный раствор А</p> <p>содержит:</p> <table><tr><td><ol style="list-style-type: none">1. Триптазу2. Протаминазу3. Карбоксилполипептидазу</td><td rowspan="2">} так назыв. „трипсин“</td></tr></table> <p>(Адсорбция с AlO_3 при $\text{pH } 7$)</p>		<ol style="list-style-type: none">1. Триптазу2. Протаминазу3. Карбоксилполипептидазу	} так назыв. „трипсин“
<ol style="list-style-type: none">1. Аминопептидазу2. Дипептидазу3. Пролиназу	} так назыв. „эрепсин“						
<ol style="list-style-type: none">1. Триптазу2. Протаминазу3. Карбоксилполипептидазу		} так назыв. „трипсин“					
<p>↓</p> <p>Адсорбат В</p> <p>Элюция содержит:</p> <p>аминопептидазу</p>	<p>↓</p> <p>Маточный раствор В</p> <p>содержит:</p> <p>дипептидазу и пролиназу</p>		<p>↓</p> <p>Адсорбат С</p> <p>Элюция содержит:</p> <p>карбоксилполипептидазу</p>	<p>↓</p> <p>Маточный раствор С</p> <p>содержит:</p> <p>триптазу и протаминазу</p>			

Свободный от эрепсина раствор трипсина по прибавлении глицерола и аминокислот становится эрептически активным; он расщепляет *dl*-лейцилглицин после прибавления смеси глицерола и аминокислоты, или сахара и аминокислоты, или тирамина, или тирозинамида, или смеси тироксина и хитозамина или хинина¹⁾. В почках млекопитающих был обнаружен фермент дегидроди-пептидаза, расщепляющий глицилдегидрофенилаланин на глицин, аммиак и фенилпирувиновую кислоту. Дипептидаза оказывает подобное же действие²⁾.



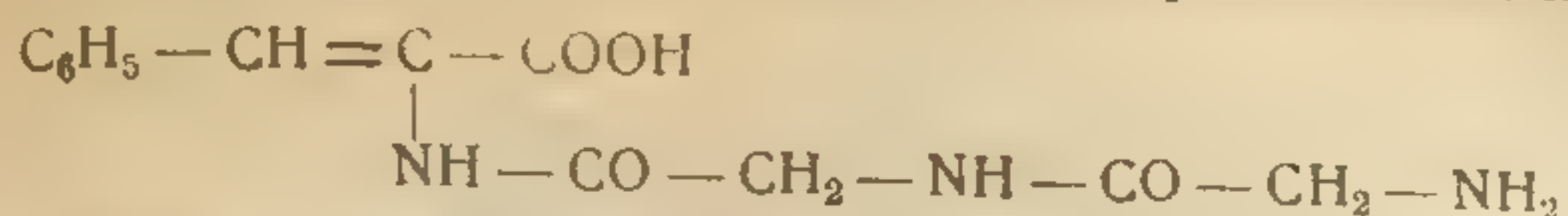
Эта реакция интересна ■ двух отношениях; во-первых, мы имеем здесь новый вид дезаминирования дегидроди-peптида, сопровождаемого распадом его, во-вторых, наличие особого энзимa, настроенного на дегидроди-peптиды, указывает на существование таковых в организме в качестве продуктов вторичного дегидрирования ди-peптидо- или даже в качестве дегидродиоксопиперазинов, входящих в строение протеина:

$$C_6H_5 - CH = C - CO$$


1) E. Abderhalden и van E. Ehrenwall. Fermentforsch. **13**, 262, (1932).
2) M. Bergmann и Schleich. Die Naturwissenschaften, **20**, 420, (1932);
Zeit. physiol. Chem. **207**, 235, (1932). Nature, Vol. **131** № 3315, 698 (1933).

- 1) Chemical Abstracts., 1936.
- 2) Bio hem. Journ., 25, 136.
- 3) E. W. Waldschmidt-Zell, physiol. Chem., 197, 2.

Дегидродипептидаза неспособна расщеплять глицилдегидрофенилаланилглицин и глицилдегидрофенилаланил-γ-глутаминовую кислоту, но расщепляет диглицилдегидрофенилаланин:



В продажных препаратах протеаз, как то: пепсине, трипсине, папаине, в койи в сакѣ была обнаружена триптофаназа, разлагающая при P_H 6,2 и 20°C триптофан с образованием индолокислоты и индолоуксусной кислот; однако при этом не выделяется свободного аммиака, и не возникают меланины.

Триптофаназа отлична от тирозиназы; она не действует в присутствии толуола или тимола (K. Kurogo, H. Katsume и H. Oki)¹⁾. В то время как тираминоксидаза вызывает дезаминирование тирамина с образованием парагидроксифенилуксусной кислоты, при действии гистаминазы на гистамин не возникает имидазолилуксусной кислоты, а имидазольное кольцо испытывает разрушение (Best и Mac Henry) с выделением аммиака (E. Mc Henry и G. Gavin)²⁾.

Из панкреаса, как мы видели выше, выделен особый энзим протаминаза, отщепляющий аргинин от протаминов, при этом протамины превращаются в более сложные продукты конденсации³⁾. Клуеин и сальмин переходят в клуеан и сальман; стурин дает стуран, скомбрин переходит в скомбран. Протаминаза отделяется от эрептических энзимов путем обработки окисью глинозема при кислой реакции, и от карбоксиполипептидазы при нейтральной реакции; в маточных адсорбционных щелоках находится протаминаза совместно с протеиназой, разделение которых пока не удалось. Но протеиназа не действует без прибавления энтерокиназы. Протаминаза действует без киназы на клуеин, сальмин, скомбрин, клуеон, гистопептон, но не атакует фенилаланиларгинина. Количество отщепляемого аргинина равно $\frac{1}{5}$ у клуеина и $\frac{1}{7}$ у сальмина.

До последнего времени, когда расщепление белковых веществ производилось не при посредстве изолированных энзимов, а со смесями, с вытяжками из слизистой желудка или из панкреаса, или при посредстве желудочного или панкреатического фистульных соков, можно было только в грубой степени дифференцировать действие пепсина и панкреатина на белковые вещества и показать, что пепсин неспособен доводить расщепление белка до образования аминокислот, ■ прекращает распад на стадии пептонов, тогда как панкреатин, т. е. активированная энтерокиназой триптаза в присутствии кишечного эрепсина вызывает образование аминокислот. Пепсин однако тоже не является однородным, а представляет смесь пепсина, химозина, катепсина и других энзимов. Пепсин расщепляет белок до пептонов, а химозин работает при менее кислой реакции ■ смысле

¹⁾ Chemical Abstracts., 1932, 5107, № 19.

²⁾ Bio hem. Journ., 25, 1365, (1932).

³⁾ E. Waldschmidt-Leitz, F. Ziegler, A. Schäffner и L. Weil. Zeit. physiol. Chem., 197, 219 (1931); там же 222, 148 (1933).

реверсии (обращения) пептонов с образованием пластеинов. Пластеины — это невысокомолекулярные продукты циклизации пептидов; они не представляют собою синтетические белки, а являются протеозами (Foley)¹⁾. Это не относится к пластеинам, обладающим антигенными свойствами. Катепсин, открытый R. Willstätter'ом и E. Bamann'ом, обладает эрепсинаподобным действием; он близок к папаину по способности активироваться при помощи HCN и H₂S, и также при помощи особого активатора, зоокиназы, растворимой в 70%-ом спирте и адсорбируемой каолином. Катепсин обнаружен также в печени, в селезенке и во многих тканях.

Точка зрения, что при пепсиновом расщеплении протеина имеет место лишь дезагрегация (расчленение частицы) или деполимеризация (разложение полимеров) без нарушения главных химических связей, должна быть оставлена в виду того, что как выяснили новейшие исследования E. Waldschmidt-Leitz и E. Simon'a, при пептическом переваривании протеина освобождаются в эквивалентных количествах NH₂- и COOH-группы; дезагрегация представляет собою лишь сопровождающее явление. Sørensen принимает число пептидных связей в генинном белке равным 300 при молекулярном весе в 34 000 и при числе атомов азота в 380. При пепсиновом расщеплении наблюдается нарастание формольно-титруемого азота до 3%; это отвечает 14,4 атомам азота или 12 пептидным связям. Поликомпонентная (многосложная) система при действии пепсина распадается на небольшое число крупных комплексов, мицелл или протеонов, построенных, повидимому, из ассоциатов циклинов или пептинов. Триптическая энзимная система расщепляет эти компоненты до полипептидов, пептидов и аминокислот.

Y. Northrop и M. Kunitz²⁾ выделили из панкреатической железы быка кристаллический протеин, обладающий высоким триптическим действием; этот кристаллический трипсин обнаруживает реакционные кривые, не совпадающие с кривыми сырого трипсина, обуславливаемые трипсинкиназой. Кристаллический трипсин не активируется энтерокиназой. В разведенном водном растворе он не испытывает потери активности при нагревании до кипения при р_H от 1 до 7.

При осаждении протеина при посредстве HCl происходит денатурация протеина с появлением свободных —S—S-групп. При нагревании трипсинового раствора при 20°—60° он утрачивает активность, но по охлаждении раствора активность появляется снова. Утрата активности пропорциональна количеству денативированного при нагревании протеина; если денативированный протеин снова переходит в нативную форму, то активность энзима возвращается.

Протеолизическое действие кристаллического трипсина, как полагает Northrop, — свойство нативной протеиновой молекулы. Аналогичные явления наблюдаются с кристаллическим пепсином.

¹⁾ Biochem. Journ., 26, 99, (1932).

²⁾ Journ. gen. Physiol., 19, 267, 295, 313, 323, 339 (1932).

Кристаллический пепсин
ной активностью, при близжа
ним из белка и из энзимного
пересадить на другой белок
глобулин из семян канталупы
кристаллический пепсин Но
з только сидит на протеине
самое относится к другим я
энзимам — к трипсину, катепсину
не протеины по своей природ
из неактивного кристаллическ
ного энзимного компонента (Е

Пептиды типа глицил-1 про
кишечной слизи и из др
щепления не образуются в экв
щеплении желатины, содержа
лина, посредством трипсина, т
липептидазы и дипептидазы, не
наблюдается соотношение NH
трипсическом переваривании
щепление связей: —CO—NH
пролилглицина. При последук
валентность между NH₂-и CO
нием 0,5 к 1; это указывает
пролина и окипролина были
тидов, и разрываются эти сце
(M. Bergmann, L. Zervas и H

Пролин может занимать
желатины: 1) либо он сочет
с аминогруппой конца цепи
соединен посредством свое
тидной цепи; 3) либо, након
пептидной цепи, связывая
имино-группы и своего ка
группой пептида, образуя
свободных аминокислот и
дипептидазы имеет место п
Таким образом, очевидно, ч
связана по имино-группе. 3
ных аминокислот и карбокс
как это считалось до настоя

При фракционировании
помощи однородных энзим
пептидных связей, при чем
карбоксилатами сохраняется
Пепсин отщепляет 24% о
полипептидаза или аминок
ствии отщепляет еще 24%
аминоазота, а всего 72% с

Кристаллический пепсин Northrop'a, обладающий максимальной активностью, при ближайшем исследовании оказался состоящим из белка и из энзимного компонента. Последний можно пересадить на другой белок, например, на кристаллический глобулин из семян канталупы (*Cucumis melo*). Таким образом, кристаллический пепсин Нортропа не является протеином, а только сидит на протеине как носителе. Повидимому, то же самое относится к другим якобы кристаллизованным чистым энзимам — к трипсину, катепсину, уреазе, амилазе; все они отнюдь не протеины по своей природе, а только комплексы, состоящие из неактивного кристаллического протеина-носителя и из активного энзимного компонента (E. Waldschmidt Leitz и E. Kofranyi)¹⁾.

Пептиды типа глицил-*l* пролина расщепляются энзимами из кишечной слизистой и из дрожжей; при этом продукты расщепления не образуются в эквивалентных количествах. При расщеплении желатины, содержащей свыше 20% пролина и оксипролина, посредством трипсина, т. е. смеси протеиназы, карбоксиполипептидазы и дипептидазы, не содержащей аминополипептидазы, наблюдается соотношение NH_2 к COOH равное 1 к 1, т. е. при триптическом переваривании желатины имеет место только расщепление связей: $-\text{CO}-\text{NH}-$, а вместе с тем и расщепление пролилглицина. При последующем воздействии эрепсина эквивалентность между NH_2 -и COOH -группами выражается отношением 0,5 к 1; это указывает на то, что в желатине иминогруппы пролина и оксипролина были использованы для построения пептидов, и разрываются эти сцепления только при помощи эрепсина. (M. Bergmann, L. Zervas и H. Schleich).

Пролин может занимать три положения в пептидной цепи желатины: 1) либо он сочтен посредством своего карбоксила с аминок группой конца цепи (ω -аминогруппой); 2) либо он присоединен посредством своей иминогруппы к ω -карбоксилу пептидной цепи; 3) либо, наконец, он соединяет между собою звенья пептидной цепи, связываясь одновременно посредством своей имино-группы и своего карбоксила с карбоксилем и с аминок группой пептида, образуя кольцо. При триптическом переваривании желатины происходит быстрое и эквивалентное нарастание свободных аминок групп и карбоксилов, когда как при действии дипептидазы имеет место преобладание свободных карбоксилов. Таким образом, очевидно, что в желатине главная масса пролина связана по имино-группе. Эквивалентное освобождение свободных аминок групп и карбоксилов не характерно для протеолиза, как это считалось до настоящего времени прочно установленным.

При фракционированном энзимоллизе яичного альбумина при помощи однородных энзимов наблюдается повсюду расщепление пептидной связи, при чем отношение между аминок группами и карбоксиллами сохраняется равным 1 к 1.

Пепсин отщепляет 24% азота в виде аминок азота, карбоксиполипептидаза или аминополипептидаза при последующем действии отщепляет еще 24% и, наконец, дипептидаза еще 24% аминок азота, а всего 72% от общего азота белка.

¹⁾ Naturwissenschaften, 21, 206 (1933).

Панкреатическая протеиназа отщепляет 24%, затем карбоксиполипептидаза или аминополипептидаза еще 36%, и дипептидаза еще 12%, т. е. всего 72%.

Пепсин и протаминаза отщепляют 30% (24% и 6%) и панкреатическая протеиназа и протаминаза 30% (24% и 6%).

При пептическом гидролизе образуются главным образом трипептиды, и при панкреатическом также высшие полипептиды. Протаминаза отщепляет количество аминокислот, соответствующее аминокислоту базических аминокислот, аргинина, гистидина, лизина (O. Calvery, E. Waldschmidt-Leitz и A. Schöffner)¹⁾.

2. Альбумозы, пептоны и кирины. Фосфопептон.

Продукты пепсинового расщепления протеинов называются пептонами. Они показывают цветные белковые реакции, но отличаются большой растворимостью в воде, неспособностью коагулировать и отсутствием антигенных свойств. Биуретовая реакция имеет красный цвет. Пептоны осаждаются аммиачным раствором уксуснокислого свинца, растворами сулемы, танина, фосфовольфрамовой кислоты, фосфомолибденовой и пикриновой кислотами. Насыщенный раствор сернокислого аммония не осаждает пептонов, некоторая часть их выпадает при подкислении минеральными или органическими кислотами. Насыщенный раствор железноаммиачных квасцов осаждает пептоны, растворенные в растворе насыщенного сернокислого аммония. Этот метод применил Siegfried для очистки и изоляции отдельных фракций пептонов путем многократных осадений разложенных железных соединений пептона. Среди продуктов неполного распада белка, как это мы имеем при пепсиновом переваривании, находится чрезвычайное обилие веществ, обладающих вышеуказанными свойствами. Продукты эти могут быть расфракционированы при чем отдельные фракции получили название гетероальбумоз, протальбумоз, дизальбумоз, дейтероальбумоз. Из различных белков получают различные альбумозы и пептоны: глобулозы и глобулоны, казеозы и казеоны, эластоzy и эластоны, кератозы и кератоны и т. п.

Подобного рода вещества могут быть добыты и другими способами помимо пепсинового переваривания белка, а именно: 1) нагреванием со слабыми минеральными кислотами в автоклаве (H_2SO_4 , H_3PO_4); 2) нагреванием с $Ca(OH)_2$ в автоклаве; 3) нагреванием в автоклаве с 0,1% $NaHO$; 4) нагреванием в автоклаве с 5—10% NH_3 ; 5) нагреванием в термостате при 38° с 10% HCl ; 6) автолизом (самоперевариванием) genuинных живых белков при помощи тканевых энзимов.

В зависимости от применяемого реактива, его концентрации и продолжительности нагревания образуются продукты, в большей или меньшей степени обладающие гигроскопичностью, темной окраской и горьким, безразличным или сладковатым вкусом. Гигроскопичность указывает на слишком большое углубление гидролиза и легко может быть избегнута; окраска устраняется

¹⁾ Die Naturwissenschaften, 21, 316, (1933).

превращением пептонов
снимается обработкой
Пептоны имеют бо-
вый питательный ма-
культур, особенно ок-
для разводки бацил
ния крыс и полевых
Из пептона Витте,
нового переваривания
с $Cu(OH)_2$ выделили
ставу $C_{61}H_{94}O_{24}N_{14}S$; п-
получено циклическое
и свойства диацетилд-
вышеупомянутого жел-
через β -нафталинсуль-
изводные выделил сл-
стоянству удельного
являются веществами
 α -пепсинфибринпеп-
 β -пепсинфибринпеп-
 α -трипсинфибринпеп-
 β -трипсинфибринпеп-
пепсинглютинпепто-
трипсинглютинпепт

Выходы этих пепто-
граммов фибрина бы-
пептона, и 46 грамм
Весьма характерн
Пепсинпептоны име-
газ из карбонатов с
кислоты. Ближайше
пептон представляе
основание т. е. соде
трипсинфибринпепт
ное основание с д
Глутинопептоны сут
При расщеплении
аминокислоты: тиро-
аспарагиновая кисло-
пептон дигерироват
при 38° с 12,5% HCl
вольфрамовой кисло-
оснований, в состав
Эти вещества назван
минают протамины.
Глутиенкирины
миновой кислоты +
от всего азота.

¹⁾ A. Blanchetier
Ergebnisse der Physiologie

превращением пептона в пену и высушиванием пены; горечь снимается обработкой углем.

Пептоны имеют большое практическое значение, как дешевый питательный материал для промышленных бактериальных культур, особенно оказались пригодными дрожжевые пептоны для разводки бацил крысиного тифа и дератизации (истребления крыс и полёвых мышей).

Из пептона Витте, который готовится посредством пепсинового переваривания фибрина, Bernardi и Schwarz кипячением с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ выделили ряд медных производных, отвечавших составу $\text{C}_{51}\text{H}_{94}\text{O}_{24}\text{N}_{14}\text{S}$; после обработки хлористым ацетилем было получено циклическое производное имеющее состав $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{60}\text{N}_2$ и свойства диацетилдиоксопиперазина. Sigfried при посредстве вышеупомянутого железного метода, а также переводя продукты через β -нафталинсульфопроизводные и фенилизоцианатные производные выделил следующие пептоны, которые, судя по постоянству удельного вращения и карбаминных коэффициентов являются веществами индивидуальными¹⁾:

α -пепсинфибринпептон $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_9$
 β -пепсинфибринпептон $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_9$
 α -трипсинфибринпептон $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5$
 β -трипсинфибринпептон $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5$
пепсинглютинпептон $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_7\text{O}_{10}$
трипсинглютинпептон $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_9$

Выходы этих пептонов были малы; так, например, из 11 килограммов фибрина было выделено лишь 175 граммов α -пепсинпептона, и 46 граммов β -пептона.

Весьма характерно отсутствие во многих пептонах цистина. Пепсинпептоны имеют кислую реакцию и вытесняют углекислый газ из карбонатов с образованием солей; пепсинпептоны суть кислоты. Ближайшее исследование показало, что пепсинфибринпептон представляет трехосновную кислоту и однокислотное основание т. е. содержит на три карбоксила одну аминогруппу; трипсинфибринпептон есть двуосновная кислота и однокислотное основание с двумя карбоксилами на одну аминогруппу. Глютинпептоны суть одноосновные кислоты.

При расщеплении пепсинфибринпептона получены следующие аминокислоты: тирозин, аргинин, лизин, глутаминовая кислота, аспарагиновая кислота и аммиак. Если глютин или трипсинглютинпептон дигерировать (настаивать) в течение нескольких недель при 38° с 12,5% HCl и затем осадить продукт гидролиза фосфовольфрамовой кислотой, то получаются вещества с свойствами оснований, в составе которых преобладают диаминокислоты. Эти вещества названы Siegfried'ом к и р и н а м и; они близко напоминают протамины.

Глу т е н к и р и н состоит из 1 аргинина + 1 лизина + 1 глутаминовой кислоты + 2 глицина и заключает 67% диаминоазота от всего азота.

¹⁾ A. Blanchetière. Comp. rend. Soc. biol., 96, 381 (1927); Siegfried, Ergebnisse der Physiologie; N. Javi. Ber. ges. Physiologie 38, 886.

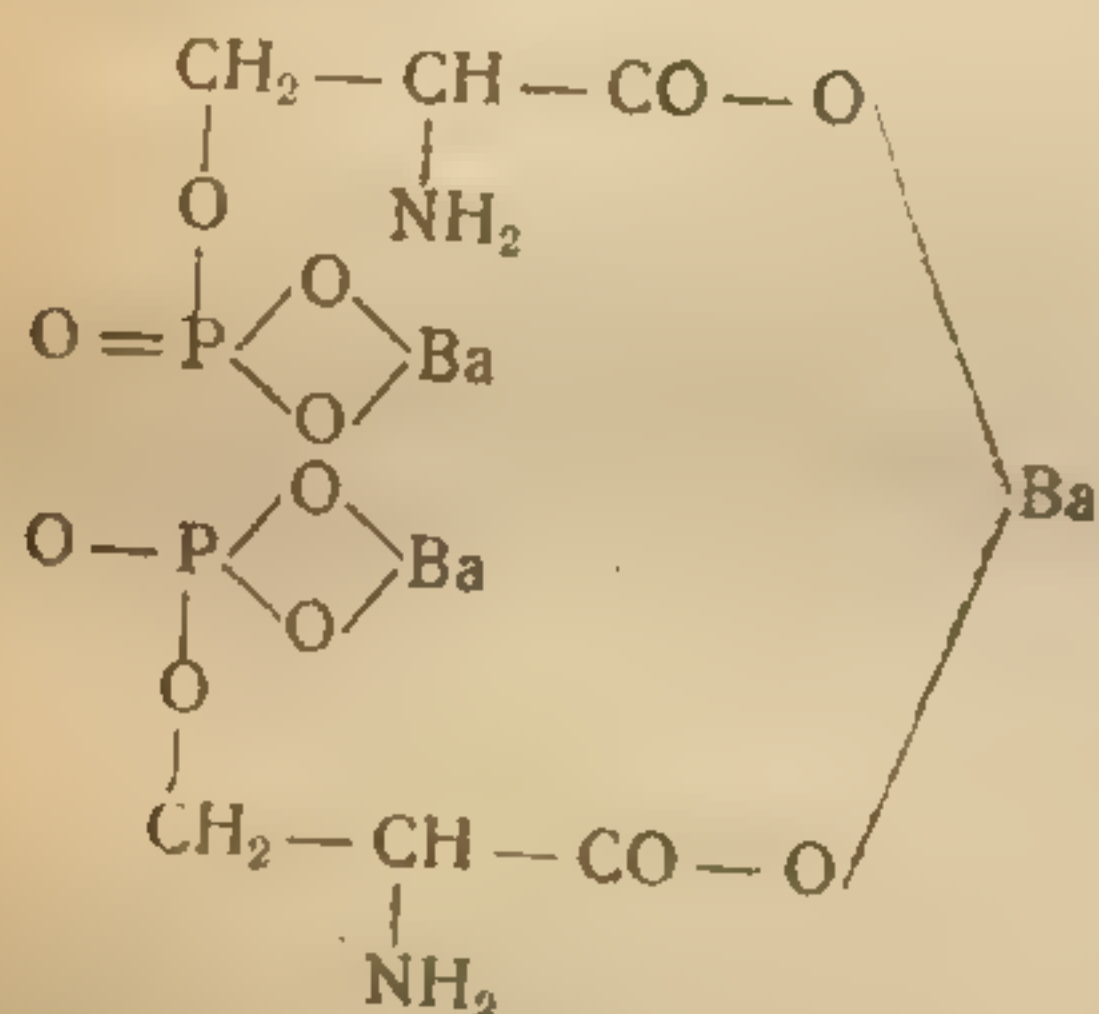
Казеинкирин содержит в своем составе: 1 аргинин, 2 лизина, 1 глутаминовую кислоту и заключает 84,5% диаминокислотного азота.

Глутинкирин содержит: 1 аргинин, 2 лизина, 4 глутаминовых кислоты, 2 гистидина и заключает 77% диаминокислотного азота.

При триптическом переваривании казеиногена Rimington получил фосфопептон, имеющий эмпирический состав $C_{37}H_{62}O_{33}N_8P_3$ и представляющий собою сцепление 3 частиц фосфорной кислоты, 2 серинов, 3 оксиглутаминовых кислот и 4 оксиаминных кислот. (См. формулу).

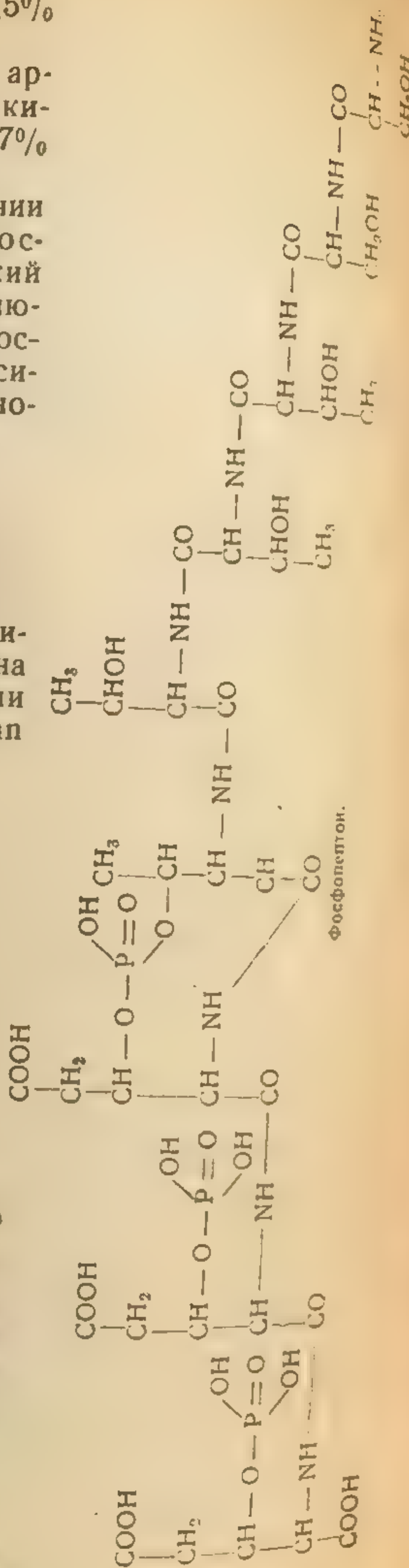
Фосфопептиды.

При частичном расщеплении вителлиновой кислоты была выделена в виде комплексной бариевой соли серинфосфорная кислота (F. Lipmann и P. Levene)¹⁾



Лецитовителлин содержит 0,046% железа²⁾

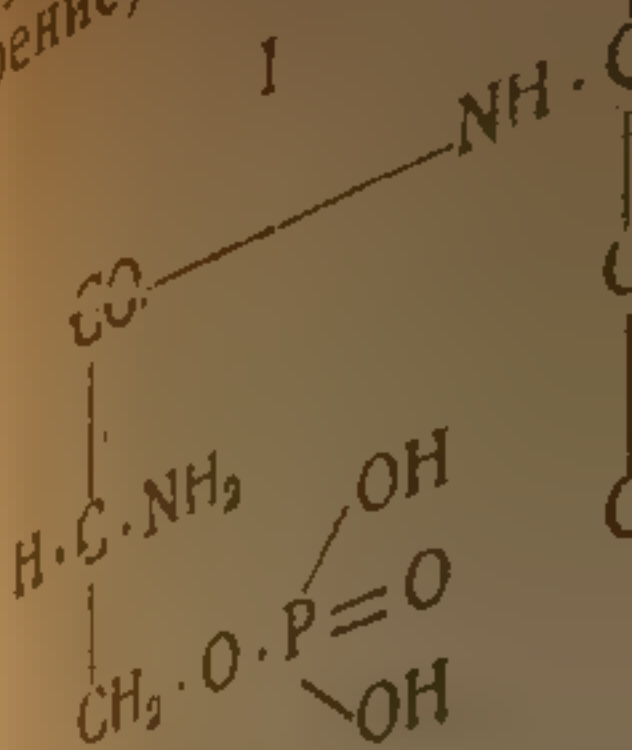
В составе казеина были обнаружены посредством фракционированной кристаллизации бруциновых солей фосфорилированные полипептиды или фосфопептиды. P. Levene и D. Hill выделили из казеина дипептид, состоящий из фосфорной кислоты, серина



¹⁾ Journ. Biol. Chem., 98, 109, (1932).

²⁾ Mc Farlane. Biochem. Journ., 26, 1061 (1932).

глутаминовой кислот
строение, I или II¹⁾:



Из желтка куриного
держанием до 12, 16% ф
из яиц рыб (ихтиотирин
продукты: 1) H_3PO_4 (3
кислоту (6,4%), 4) аргин
ный комплекс²⁾.

3. Клас

Большая часть актив
ном состоянии в виде
можно отличать протеи
сложные белки называ
они по химическому
Протеиды можно
шие категории:

I. Хромопротеиды
тер гистона со свойст
например, глобина е
ематином. Сюда от
жие, дыхательные про
руорин и т. п., однак
амиснена; они не явля
динияют эти хромопро
тические функции, как
ность передачи ткан
глекислого газа.

II. Нуклеопроте
ротенна, протамина

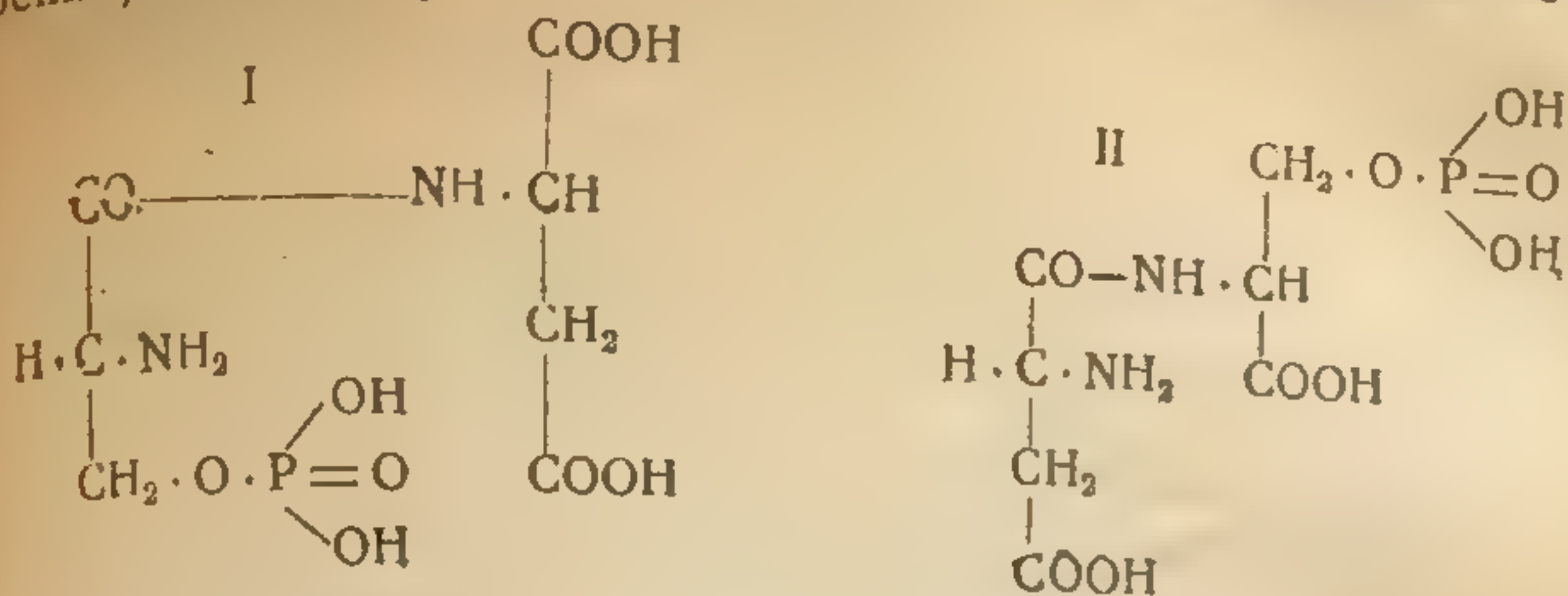
III. Фосфопепто
фосфорилированным комплексом

IV. Глюкопроте
налоидным комплексом

особенности, растит

¹⁾ Journ. Biol. Chem., 100
ann. Naturwissenschaften
²⁾ Swigell и Poste
1927); Th. Posternak
Novovietline. Thèse de Ge

и глутаминовой кислоты; он может иметь иметь двойного рода строение, I или II ¹⁾:



Из желтка куриного яйца получены фосфолипептиды с содержанием до 12, 16% фосфора. Аналогичные вещества выделены из яиц рыб (ихтиотирины). При расщеплении они дают следующие продукты: 1) H_3PO_4 (39,2%), 2) аммиак (2,3%), 3) пирувиновую кислоту (6,4%), 4) аргинин (4,6%), 5) *l*-серин (26,1%), 6) глюкоидный комплекс ²⁾.

3. Классификация протеидов.

Большая часть активных белковых веществ находится в нативном состоянии в виде сложных взаимосочетаний, в которых можно отличать протеин и дополнительные группы. Такого рода сложные белки называются протеидами, и характеризуются они по химическому строению дополнительного компонента. Протеиды можно классифицировать на следующие категории:

I. Хромопротеиды — сочетания протеина, имеющего характер гистона со свойствами сильного органического основания, например, глобина с кислотным тетрапиррольным комплексом, гематином. Сюда относится гемоглобин и другие биологические, дыхательные протеиды, как, например, гемоцианин, хлорокруорин и т. п., однако химическая природа этих последних не выяснена; они не являются родственными с гемоглобином. Объединяют эти хромопротеиды с гемоглобином только их биологические функции, как веществ, обладающих окраской и способностью передачи тканям кислорода и эвакуации из организма углекислого газа.

II. Нуклеопротеиды — сочетания основного (базического) протеина, протамина или гистона с нуклеиновыми кислотами.

III. Фосфопептопротеиды — сочетания протеина с фосфопептидным комплексом, содержащим как и в нуклеопротеидах эстеровидно связанную ортофосфорную кислоту. К этому типу протеидов относится казеин.

IV. Глюкопротеиды — сочетания протеина с глюкоидным, гликолидиновым компонентом. Очень многие белковые вещества, в особенности, растительные протиды, заключают в своем составе

¹⁾ Journ. Biol. Chem., **101**, 711, (1933); Biochem. Zeitschr., **262**, 3 (1933); F. Lipmann. Naturwissenschaften, **21**, 236 (1933).

²⁾ Swigel и Posternak. Comp. rend. Acad. Sc., **197**, 429 (1933); **184**, 909 (1927); Th. Posternak Sur le mode de liaison du phosphore et du fer dans l'ovovitelline. Thèse de Genève, 1928.

глюкозу, глюкозамин или гиалондиновые комплексы и являются гликопротеидами.

V. Липопротеиды — сочетания протеина с липидами, лецитинами или стеролами. Они, в отличие от липидов, легко растворимы в воде (Macheboeuffe).

VI. Пептопротеиды — сочетания основных или кислотных протеинов с кислотными или основными пептонами, естественно образующиеся из протеинов в процессе прижизненного преобразования.

4. Хромопротеиды.

Хромопротеидам, наиболее изученным представителем которых является гемоглобин, присущи чрезвычайно важные биологические функции: 1) способность соединения с кислородом в зависимости от парциального давления кислорода; 2) способность производить в крови перенос угольной кислоты; 3) сосредоточение в эритроцитах кислорода в виде весьма насыщенного раствора, достигающего 35% концентрации; 4) необычайное сродство к кислороду при неспособности к окислению; 5) способность к преобразованию в пигменты, имеющие значение сенситизаторов (сверхчувствителей) лучистой энергии и биологических окрасок.

Гемоглобин состоит из гистона, глобина и железосодержащего пигмента — гемохромогена; последний содержится в количестве 4%. В присутствии кислорода он окисляется в гематин.

Согласно Hüfner'у гемоглобин из крови собаки имеет молекулярный вес 14129 и состав $C_{636}H_{1025}N_{164}FeS_3O_{181}$. Содержание железа в гемоглобине равно 0,336%. Исходя из содержания железа, молекулярный вес гемоглобина вычисляется в 16669.

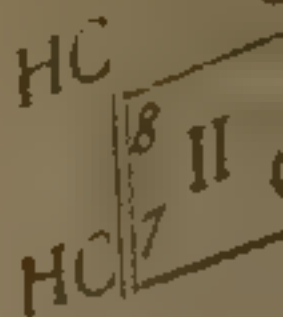
Молекулярный вес гемоглобина вероятнее всего составляет 67000 и молекула гемоглобина Hb состоит из 4 протеидокомплексов с молекулярным весом в 16700 каждый. Формула оксигемоглобина будет выражаться Hb_4O_8 , а редуцированного гемоглобина Hb_4 . Но, повидимому, существуют и промежуточные формы Hb_4O_6 , Hb_4O_4 и Hb_4O_2 ¹⁾.

Гемоглобин отдельных родов крови (собаки, человека, быка, лошади) обладает различным составом и молекулярным весом, различной растворимостью и различными формами кристаллов.

Для понимания дыхательных функций гемоглобина, т. е. его способности лабильно присоединять кислород и эвакуировать углекислоту, нужно принять во внимание два главных компонента гемоглобина, а именно, глобина и порфирина. Ниже мы остановимся на химии гематина и порфирина, но уже теперь необходимо указать их химические особенности, имея в виду реакцию дыхательного газообмена.

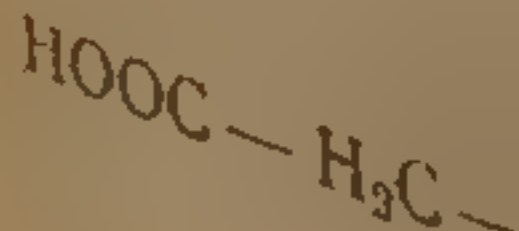
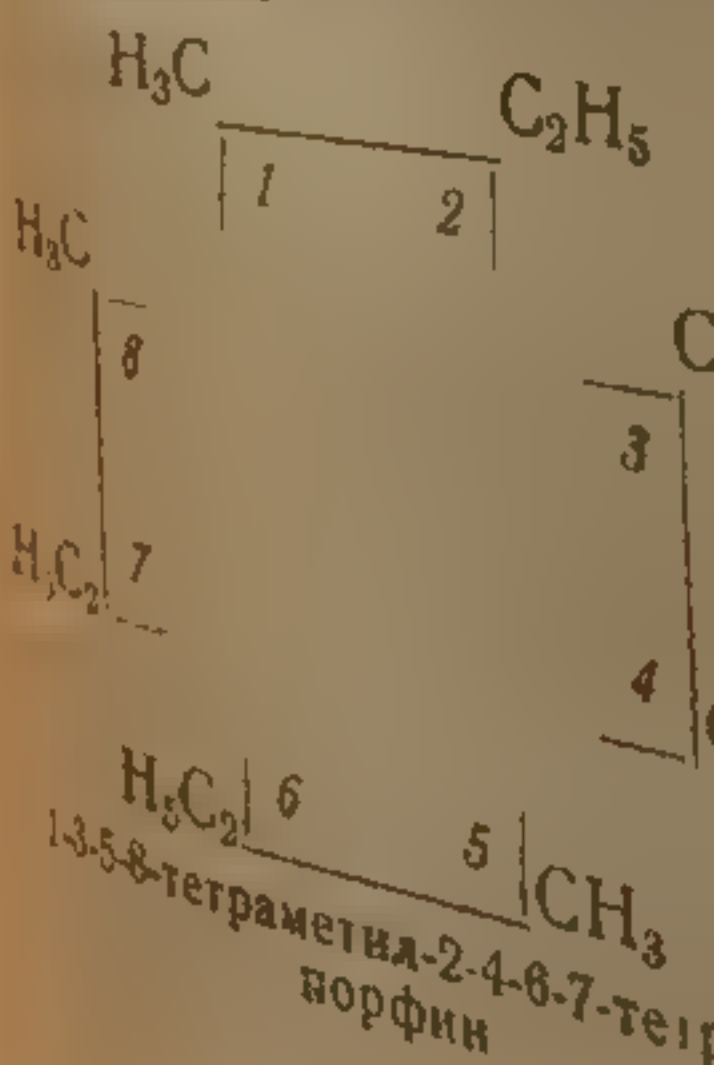
¹⁾ L. J. Henderson. Blood. A study in general Physiology. New Haven 1929. The Svedberg. Journ. biol. Chem., 103, 311 (1933) (Константы седиментации, молекулярные веса и изоэлектрические точки дыхательных протеинов).

Порфирины представ
ются в виде произво
дет изображает следу



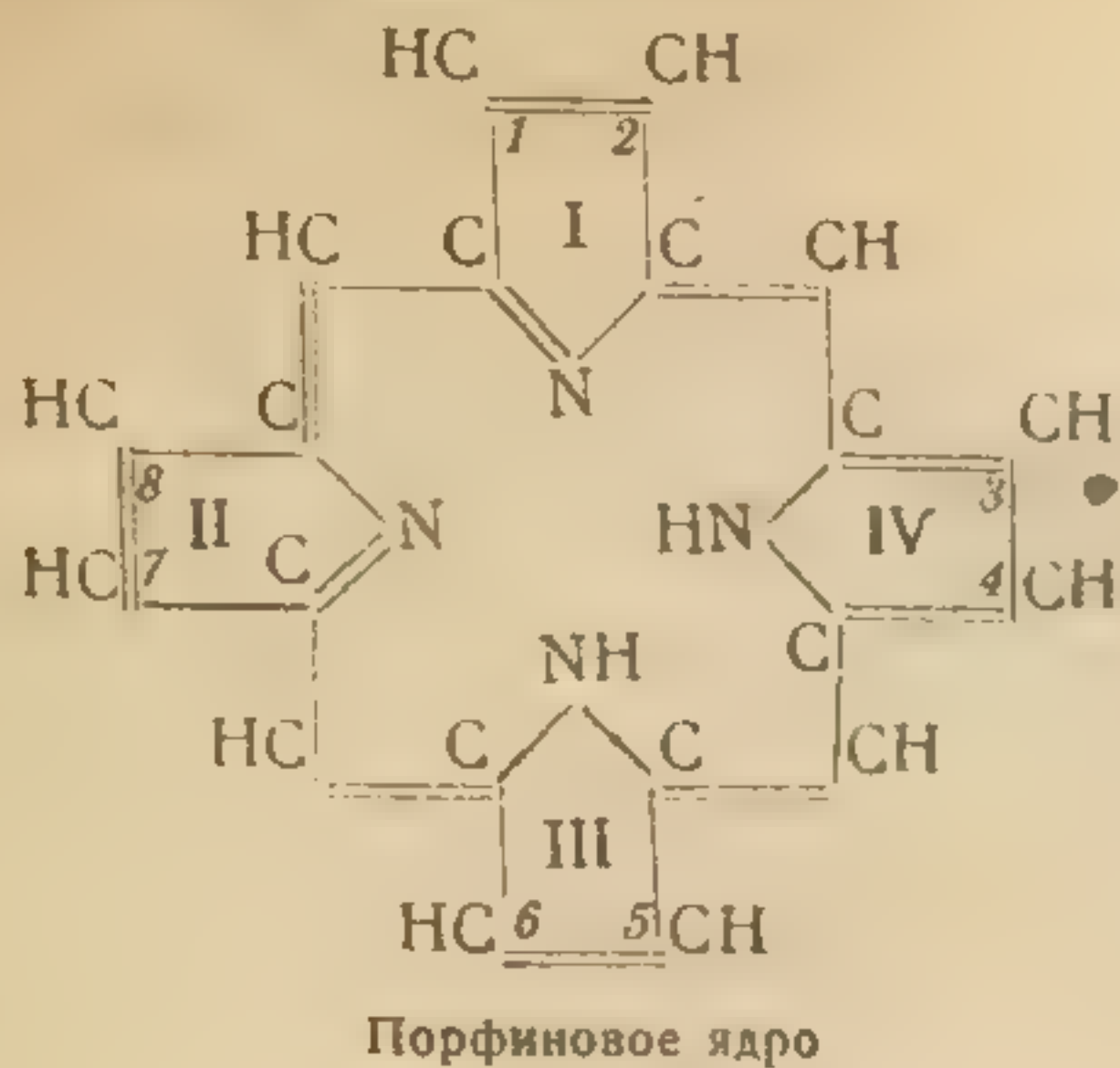
Порфирины представ
являются в местах
изображении формулы,
ства в следующем виде

Известные до си
строение:

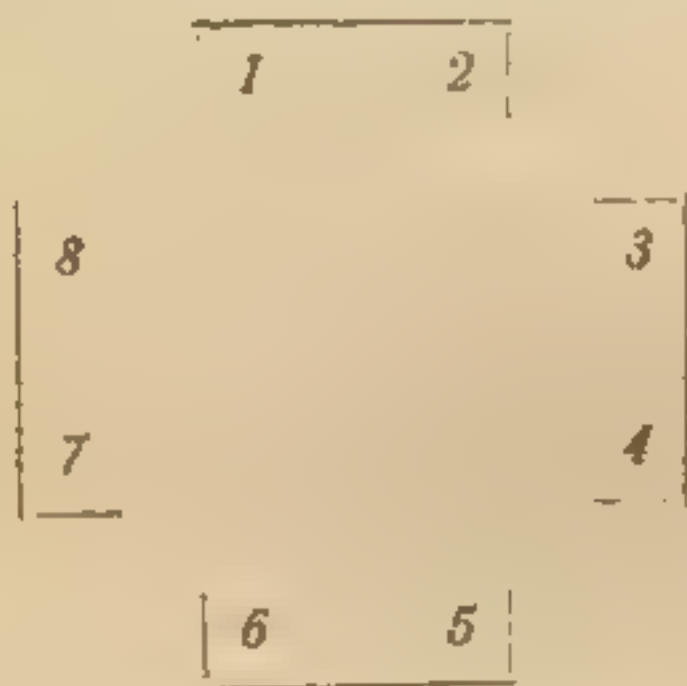


HOOC —
1,3,5,7-тетраметил
18 Садков. Курс

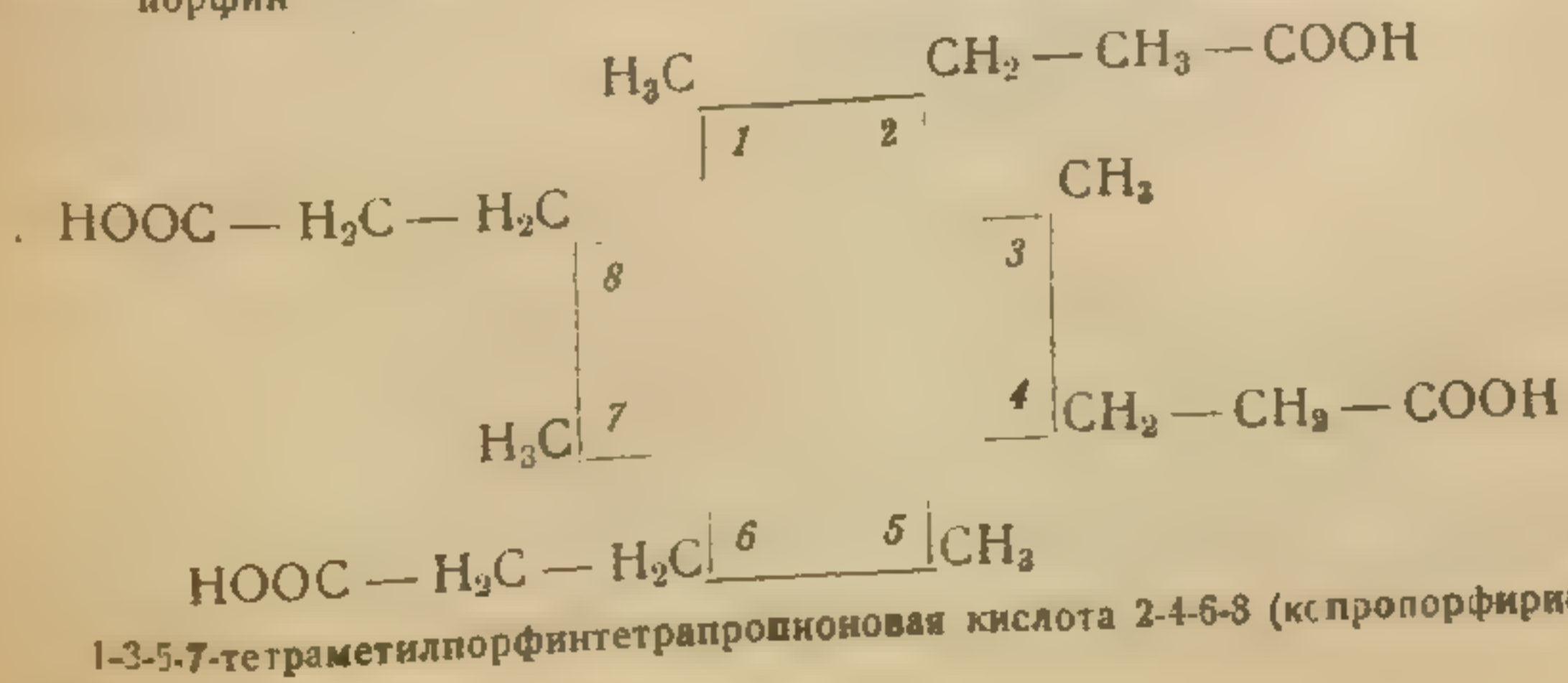
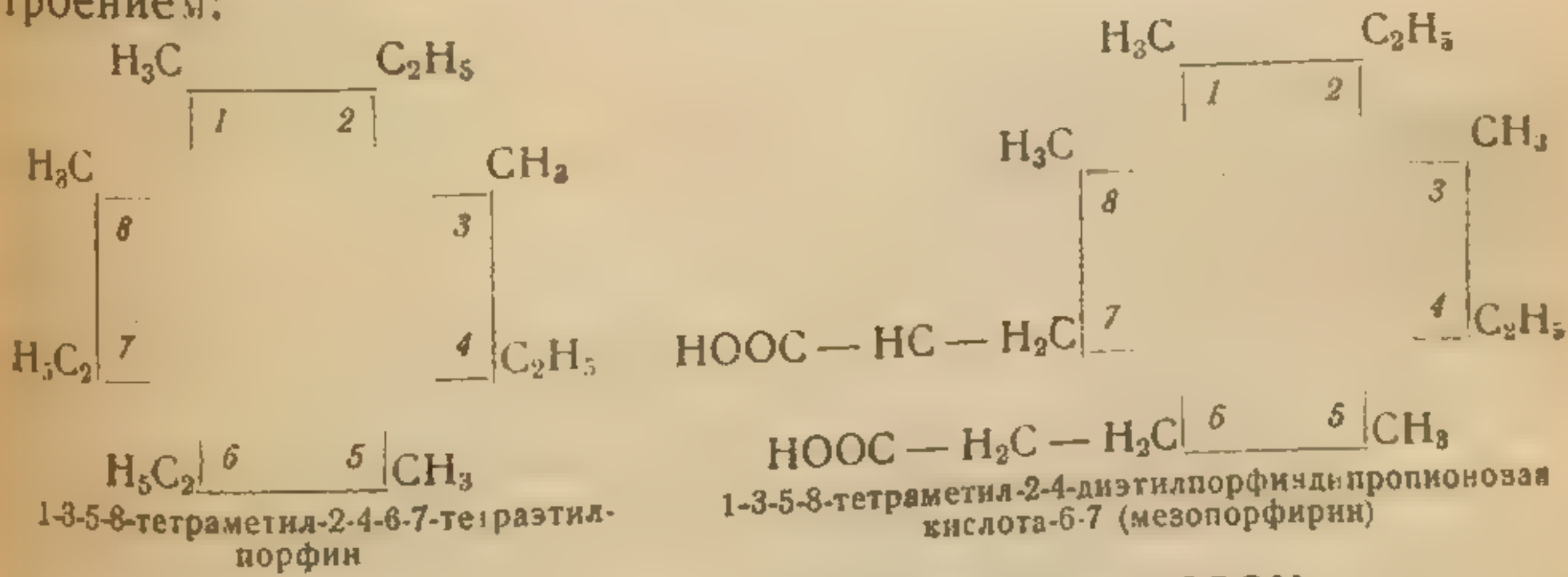
Порфирины представляют собой тетрапиррольные комплексы в виде производных порфинового ядра, которое Küster изображает следующим образом:

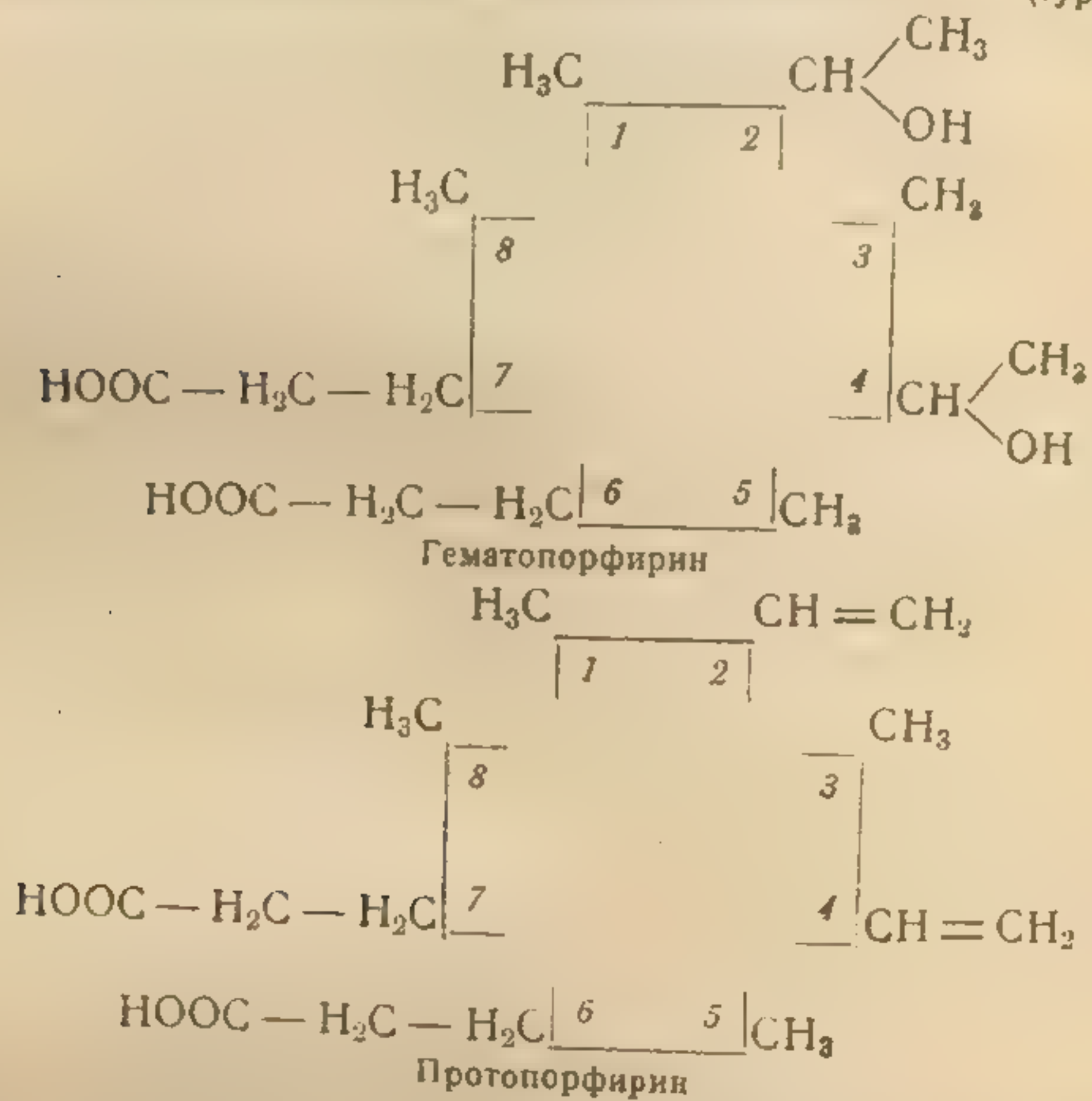
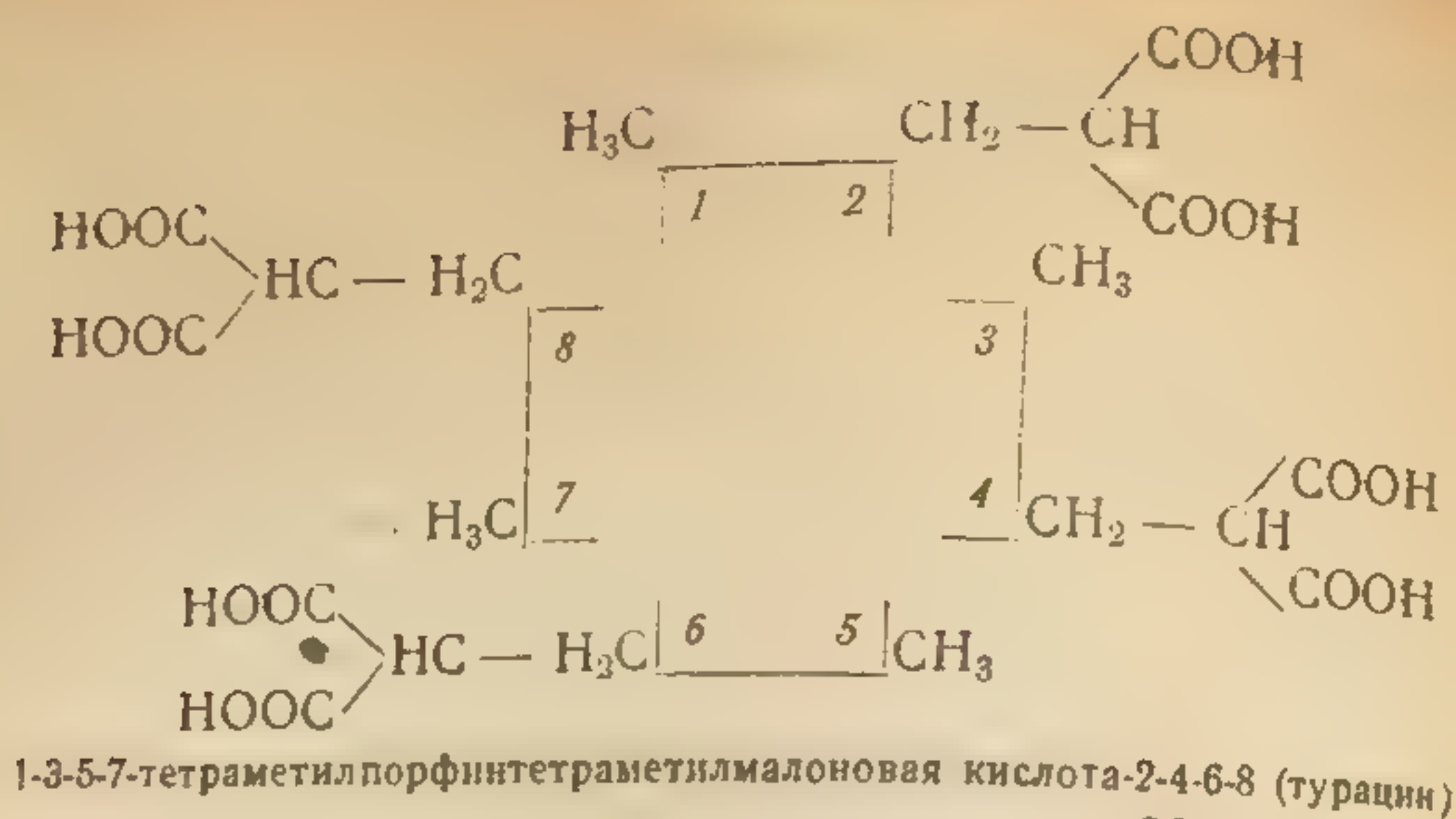


Порфирины представляют собою продукты замещения порфинового ядра ■ местах обозначенных цифрами на сокращенном изображении формулы, которое может быть принято ради удобства в следующем виде:



Известные до сих пор порфирины обладают следующим строением:





Кроме этих порфинов известны еще пирропорфирин, родопорфирин, филлопорфирин и вердопорфирин, отличающиеся между собою по группировкам, замещающим различные положения порфинового ядра¹⁾.

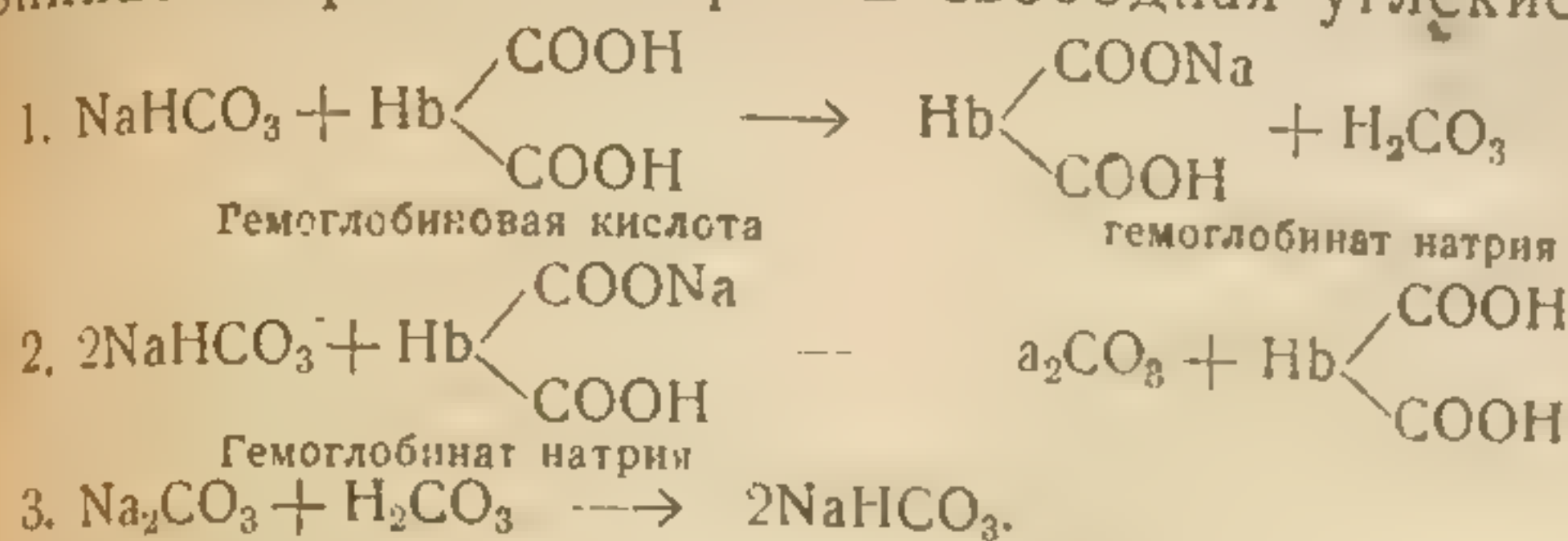
Тетрапиррильный комплекс, или порфиновое ядро имеет 4 пиррольных кольца, связанных между собой посредством четырех углеродов. В этом комплексе имеются два третичных атома азота и два атома азота в виде иминогрупп, способных давать металлические производные. Так, например, были получены металлопорфирины с железом, марганцем, медью, кобальтом (Laidlow), с цинком (Schulz), с никкелем, оловом (Milroy), с алюминием, серебром, калием, натрием (Hill). Из этих металлопорфиринов только порфирины с железом, кобальтом и марганцем способны присоединять кислород и давать закисные и окисные соединения. Кислород при этом фиксируется лабильно (рыхло) только в случае железного деривата порфирина, и только этот последний способен соединяться с глобином.

Таким образом, одна сторона дыхательной функции гемоглобина находит себе объяснение в способности железного пор-

¹⁾ A. Kirrman. Bul. soc. chem., France, 47—48, 914 (1930).

фирина рыхло присоединять кислород. Что же касается другой стороны дыхательной функции, эвакуации (выведения) углекислоты, то она, повидимому, связана со строением глобина.

Как теперь выясняется (J. Barcroft), выделение углекислого газа из крови зиждется на реакции образования и разложения бикарбоната натрия. Участие гемоглобина в разложении бикарбоната натрия состоит в том, что гемоглобин способен образовывать гемоглобинат натрия за счет бикарбоната натрия, при чем возникает карбонат натрия и свободная углекислота.



Гемоглобин действует на реакцию разложения бикарбоната натрия типично каталитически, образуя в качестве промежуточного соединения гемоглобинат натрия, который при осуществлении распада бикарбоната регенерирует с одной стороны карбонат, с другой — гемоглобиновую кислоту. Повидимому, карбоксилы, захватывающие натрий из карбоната, принадлежат молекуле глобина, а не порфирина.

Процесс газообмена совершается в недрах эритроцита. Там гемоглобин находится в виде пересыщенного раствора. Кровь поглощает кислорода в 60 раз больше, чем равный объем Рингеровской жидкости при 37°. Гемоглобин находится в эритроцитах в виде 35% раствора (Adair). При разрушении эритроцита или гемолизе, гемоглобин утрачивает свою большую растворимость и может быть легко получен в кристаллическом виде. Это обусловлено денатурацией глобина. Свойство присоединения лабильного кислорода к гемоглобину также тесно связано с нативным состоянием глобина, а не является только функцией железа при пиррольных атомах азота.

Дыхательный пигмент крови моллюсков и ракообразных, гемоцианин, способен связывать лабильный кислород, дает такую же кривую диссоциации кислорода, показывает такое же соотношение между кислородом и углекислотой, и тем не менее не заключает ни железа, ни порфирина, а имеет в своем составе медь и, повидимому, полипептид глутатионового типа вместо глобина. У улитки в крови встречаются и гемоглобин и гемоцианин, но только последний функционирует как дыхательное вещество, тогда как гемоглобин выводится из крови в виде пигмента, геликорубина и получает иное назначение.

По Hüfner'у 1 грамм гемоглобина быка связывает при 0° и 760 мм ртутного столба 1,34 куб. см кислорода. Voit полагает, что могут существовать разные оксигемоглобины, особенно у различных родов крови, отличающиеся тем, что ими может связываться либо большее, либо меньшее количество кислорода: 0,4—0,8—1,7—2,7 куб. см при 18° и 158 мм Hg. В связи с проблемой единства или множественности гемоглобина возникает

вопрос о степени изменчивости или лабильности глобина в природных условиях, и вообще о постоянстве состава и о происхождении белков крови.

Белки крови.

Е. Schenk полагает, что вообще однородного гемоглобина не существует в организме, и что белки крови испытывают постоянные изменения своего состава. Глобин показывает различие аминокислотного состава не только у разных животных, но и у человека, в зависимости от его возраста и от числа молодых эритроцитов в крови.

У новорожденных глобин богаче диаминокислотами; он содержит 65% моноамино-азота и 36% диаминоазота (аргинина 7,4%; гистидина 12,5%; лизина 15%). В течение жизни количество аргинина падает до 6%, а количество гистидина и лизина несколько увеличивается, количество моноаминокислот сохраняется в размере 64%. Наблюдаются изменения в составе глобина и в старости и при различных заболеваниях; например, при кахексии понижено содержание аргинина, равно как при старости; при анемии Бирмера, не смотря на усиленную регенерацию эритроцитов на высшей стадии ремиссии, глобин беден аргинином, но обогащен гистидином и лизином; молодые эритроциты могут содержать старый, дегенерированный гемоглобин.

В составе глобина было обнаружено 2 пептоно-комплекса, один содержащий мало аргинина, другой сравнительно богатый аргинином (9%). Их отношение у взрослого человека установлено как 7 к 3. Во время жизни это отношение испытывает смещение в том смысле, что более богатый аргинином пептоно-комплекс уходит из гемоглобина.

В связи с изменением состава гемоглобина изменяется также состав белков крови, так как гемоглобин является главным источником белков кровяной плазмы.

По отношению к протеинам кровяной сыворотки были высказаны две разные точки зрения; согласно одной точке зрения отдельные белки сыворотки, альбумины и глобулины легко способны превращаться друг в друга как *in vitro*, так и *in vivo* (Lang)¹⁾; другая точка зрения утверждает первичную множественность белков крови и неспособность отдельных белков превращаться друг в друга (Lustig)²⁾.

Нужно иметь в виду, что большинство методов разделения белков крови на отдельные фракции страдают погрешностями и вызывают денатурацию белка. Попытка установить соотношение между альбуминами и глобулинами, пользуясь рефрактометрическими показателями оказалась безуспешной, благодаря наличию липидов во всех фракциях (Starlinger)³⁾.

Разделение белков при помощи алкоголя и ацетона влечет за собою денатурацию (Hsien-Wu)⁴⁾. Наиболее целесообразным и осторожным является старый способ Hofmeister'a, а именно, вы-

1) Arch. exp. Path. u Pharm., 145, 88, (1929); 148, 222 (1929).
2) Biochem. Zeitschr. 225, 247 (1930); 231 39 (1931); 231, 472 (1931); 238, 307 (1931).
3) Biochem. Zeitschr., 183, 243 (1928).
4) Ber. ges. Physiol., 41, 461 (1928).

...ивание фракций путем раз-
...теина сернокислым амм-
...турирования, и отдельные
...аммоний как индивидуаль-
...Выделение отдельных бе-
...следующим образо-
...5000 куб. см
...нагревании раствора
...срок 24 - 48 часов пр-
...и промывается
...на 1/3. Филт-
...аммонием, и п-
...до насыщения в 54
...до насыщения в 66
...нацел
...и доводят ра-
...осаждения
...до 500
...Осад-
...эйглобулин
...таким
...фракции эйглобулин
...растворами 0,8
...NaHO. Таким образо-
...в следую

Белки	
Белки сыворотки	Количество из 5 литров в г
Эйглобулины:	
Растворимые в воде	68,00
Нерастворимые в воде	—
Растворимые в NaCl	9,20
Растворимые в Na ₂ CO ₃	3,20
Растворимые в NaHO	0,10
Псевдоглобулины:	
Растворимые в воде	42,00
Растворимые в NaCl	7,80
Растворимые в Na ₂ CO ₃	0,25
Растворимые в NaHO	0,05
Альбумины:	
Альбумин I	25,30
Альбумин II	70,50
Альбумин III	2,60

1) Ber. ges. Physiol., 49, 8

соливание фракций путем различной степени насыщения раствора протеина сернокислым аммонием; при этом не наблюдается денатурирования, и отдельные фракции высоливания можно рассматривать как индивидуальные комплексы (Hafner). Сернокислый аммоний может быть заменен сульфатом натрия (Deschö)¹⁾.

Выделение отдельных белков из кровяной сыворотки производится следующим образом: сыворотка быка (5000 куб. см разбавляется 5000 куб. см воды и 5000 куб. см насыщенного при нагревании раствора сернокислого аммония и оставляется на срок 24 — 48 часов при 18°. Образовавшийся осадок А отделяется и промывается раствором сернокислого аммония, насыщенного на $\frac{1}{3}$. Фильтрат доводится до полунасыщения сернокислым аммонием, и получается осадок В. Фильтрат доводится до насыщения на 54—61% (осадок С или альбумин I, а затем до насыщения на 66—75% (осадок D, или альбумин II). Фильтрат насыщается нацело и получается следующее осаждение (осадок Е или альбумин III). Каждый из этих осадков растворяют в воде и доводят растворы до насыщения в 33% или до нижней границы осаждения псевдоглобулинов. Фильтрованные растворы насыщают до 50% или до верхней границы осаждения псевдоглобулинов. Осадки после промывания диализируют и центрифугируют эйглобулиновые и псевдоглобулиновые фракции и промывают водою; таким образом, получают растворимые в воде фракции эйглобулина и псевдоглобулина. Осадки обрабатываются растворами 0,85% поваренной соли, 0,25% соды и $\frac{n}{10}$ NaHO. Таким образом, могут быть выделены 12 фракций, поименованных в следующей таблице.

ТАБЛИЦА 36.
Белки кровяной сыворотки.

Белки сыворотки	Количество из 5 литров в г	Процентное содержание	Содержание азота	Содержание азота аминогрупп	Содержание карбоксидов в % от количества азота	
					по Willstätter'y	по Sörensen'y
Эйглобулины:						
Растворимые в воде	68,00	29,70	15,42	8,85	4,43	4,60
Нерастворимые в воде	—	—	—	8,26	4,22	4,53
Растворимые в NaCl	9,20	4,00	16,09	12,14	4,56	5,11
Растворимые в Na ₂ CO ₃	3,20	1,40	13,98	7,20	7,00	7,20
Растворимые в NaHO	0,10	0,02	10,12	—	—	—
Псевдоглобулины:						
Растворимые в воде	42,00	18,30	14,60	12,14	5,53	5,80
Растворимые в NaCl	7,80	3,40	15,60	11,87	6,36	6,60
Растворимые в Na ₂ CO ₃	0,25	0,10	13,40	—	—	—
Растворимые в NaHO	0,05	0,03	—	—	—	—
Альбумины:						
Альбумин I	25,30	11,05	15,60	14,86	10,56	9,96
Альбумин II	70,50	30,80	14,86	13,80	7,92	8,33
Альбумин III	2,60	1,14	16,03	15,60	13,57	13,71

¹⁾ Ber. ges. Physiol., 49, 86 (1929).

соливание фракций путем различной степени насыщения раствора протеина сернокислым аммонием; при этом не наблюдается денатурирования, и отдельные фракции высаливания можно рассматривать как индивидуальные комплексы (Nafner). Сернокислый аммоний может быть заменен сульфатом натрия (Deschö)¹⁾. Выделение отдельных белков из кровяной сыворотки производится следующим образом: сыворотка быка (5000 куб. см разбавляется 5000 куб. см воды и 5000 куб. см насыщенного при нагревании раствора сернокислого аммония и оставляется на срок 24—48 часов при 18°. Образовавшийся осадок А отделяется и промывается раствором сернокислого аммония, насыщенного на 1/3. Фильтрат доводится до полного насыщения сернокислым аммонием, и получается осадок В. Фильтрат доводится до насыщения в 54—61% (осадок С или альбумин I, а затем до насыщения в 66—75% (осадок D, или альбумин II). Фильтрат насыщается нацело и получается следующее осадение (осадок Е или альбумин III). Каждый из этих осадков растворяют в воде и доводят растворы до насыщения в 33% или до нижней границы осаждения псевдоглобулинов. Фильтрованные растворы насыщают до 50% или до верхней границы осаждения псевдоглобулинов. Осадки после промывания диализируют и центрифугируют эйглобулиновые и псевдоглобулиновые фракции и промывают водю; таким образом, получают растворимые в воде фракции эйглобулина и псевдоглобулина. Осадки образуются растворами 0,85% поваренной соли, 0,25% соды и н/10 NaNO. Таким образом, могут быть выделены 12 фракций, помеченных в следующей таблице.

ТАБЛИЦА 36.

Белки кровяной сыворотки.

Белки сыворотки	Количество из 5 литров в 2	Процентное содержание	Содержание азота	Содержание азота аминокрупп	Содержание карбоксидов в % от количества азота		
					по Willstätter ²⁾	по Sörensen ³⁾	
Эйглобулины:	Растворимые в воде	68,00	29,70	15,42	8,85	4,43	4,60
	Нерастворимые в воде	—	—	—	8,26	4,22	4,53
	Растворимые в NaCl	9,20	4,00	16,09	12,14	4,56	5,11
	Растворимые в Na ₂ CO ₃	3,20	1,40	13,98	7,20	7,00	7,20
	Растворимые в NaNO	0,10	0,02	10,12	—	—	—
Псевдоглобулины:	Растворимые в воде	42,00	18,30	14,60	12,14	5,53	5,80
	Растворимые в NaCl	7,80	3,40	15,60	11,87	6,36	6,60
	Растворимые в Na ₂ CO ₃	0,25	0,10	13,40	—	—	—
	Растворимые в NaNO	0,05	0,03	—	—	—	—
	Альбумины:	Альбумин I	25,30	11,05	15,60	14,86	10,56
Альбумин II		70,50	30,80	14,86	13,80	7,92	8,33
Альбумин III		2,60	1,14	16,03	15,60	13,57	13,71

¹⁾ Ber. ges. Physiol., 49, 86 (1929).

Среди белков крови преобладают растворимый в воде эйглобулин и альбумин II. Они почти не отличаются между собой по содержанию азота, но аминокрупп в эйглобулине значительно меньше, чем в альбумине I (14,86) и альбумине III (15,6), точно так же в эйглобулине содержится вдвое меньше карбоксиллов, чем в альбумине II, и втрое меньше, чем в альбумине III. Количество карбоксильных групп в нативных белках пропорционально содержанию в них лизина.

Отдельные белки сыворотки крови отличаются между собой по содержанию липидов и глюкоидов, как это видно из следующей таблицы.

ТАБЛИЦА 37.

Содержание липидов и глюкоидов в белках крови в процентах.

Белки крови	Общее количество липидов	Количество лецитина	Количество холестерина	Количество глюкоидов
Эйглобулины:				
Растворимые в воде . . .	0,56	0,11	0,12	0,84
Нерастворимые в воде . . .	—	—	—	—
Растворимые в NaCl . . .	2,33	0,41	0,48	0,98
Растворимые в соде . . .	1,66	0,46	0,41	2,38
Растворимые в щелочи . . .	9,70	1,98	2,95	8,50
Псевдоглобулины:				
Растворимые в воде . . .	3,32	1,08	0,92	0,98
Растворимые в NaCl . . .	3,30	1,35	0,92	0,64
Растворимые в соде . . .	—	—	—	6,40
Растворимые в щелочи . . .	—	—	—	7,03
Альбумины:				
Альбумин I	3,15	1,18	1,02	0,47
Альбумин II	6,26	2,82	2,10	0,55
Альбумин III	4,86	1,53	2,13	0,65

Наиболее обогащен липидами эйглобулин, растворимый в щелочи (9,70), тогда как эйглобулин, растворимый в воде, весьма беден липидами (0,56). Альбумины I, II и III содержат мало глюкоидов (0,55%), а растворимые в щелочи эйглобулин и псевдоглобулин богаты содержанием глюкоидов (7,03 и 8,50%).

Отдельные фракции сыворотки отличаются также по содержанию амидного азота (1,5% в эйглобулине, растворимом в растворе NaCl, и 4,5—4,8% в эйглобулине, растворимом в воде и в альбумине I); по содержанию гуминового азота (1,5% в альбумине и 4,8% в эйглобулине, растворимом в воде); по содержанию диаминоазота (23,6—26,5—27,0% в эйглобулинах и 32,5% в альбуминах); по содержанию триптофана (0,5% в альбумине и 3,2—3,9% в глобулинах, растворимых в щелочи).

Ввиду резких различий химического состава 12 белковых фракций, получаемых при высоливании кровяной сыворотки, В. Lustig считает доказанной множественность белков крови, что имеет первостепенное значение при осуществлении сложнейших биохимических функций крови.

Допускаемое Moll'em
описывается Henley, Rus
образуются глобулинов
почках (Yudo Senshi). И
некоторые искусственные гло
исходных альбуми
старения, или гистерезиса
A. Fischer и K. Lang
триптофана у альбуминов
в нормальной крови.
The Svedberg и B. Sjö
фракции крови артефак
возникшими при необра
Глобин не только ис
распад, создавая кровя
перманентно синтезиру
обогащения лизином да
переходят в гистоны (E
5.
Гемоглобин при ра
сутствии кислорода да
моген, или реду
кислорода он легко
ный спектр поглощен
рода и кислород, при
чем гемоглобин. При
образуется гемин (C
изомерные разновид
ством ледяной укс
фееву, и β-гемин, с
соляной кислоты и
логичные бромгем
гемин.
Гемин заключает
двуосновной кисло
эстерифицироваться
трудно, ибо он на
ролового кольца (I
При растворени
ровка с присоеди
натриевого произ
отличается от гем
находится один ги
1) Кровяные белки
глобулин (5,4); фибри
рования кровяных бел
(Ropa).

Допускаемое Moll'ем превращение белков друг в друга оспаривается Henley, Ruschnyak'ом и другими; тем более, что происхождение глобулинов и альбуминов в организме разное; первые образуются преимущественно в мышцах, вторые в печени и почках (Yudo Senshi). Из альбуминов можно получить белки, имеющие некоторые физические свойства глобулинов, так называемые искусственные глобулины, но они имеют состав и аминокислотный индекс исходных альбуминов и представляют собою продукты старения, или гистерезиса.

A. Fischer и K. Lang обнаружили колебание в содержании триптофана у альбуминов и глобулинов крови. Во время некоторых болезней возникают новые глобулины, не встречающиеся в нормальной крови.

The Svedberg и B. Sjögren считают псевдо- и эйглобулиновые фракции крови артефактами (искусственными образованиями), возникшими при необратимом расщеплении серумглобулина.

Глобин не только испытывает перманентный (непрерывный) распад, создавая кровяные альбумины и глобулины, но также перманентно синтезируется, исходя из пептонов, которые при обогащении лизином дают моно-, ди-, и триптомины, а затем переходят в гистоны (E. Schenk)¹.

5. Химия гематина.

Гемоглобин при расщеплении едким натром, при 100° и отсутствии кислорода дает краситель, так называемый гемохромоген, или редуцированный гематин; при наличии кислорода он легко окисляется и гематин, имеющий характерный спектр поглощения. Гемохромоген присоединяет окись углерода и кислород, при этом кислород он фиксирует более прочно, чем гемоглобин. При действии на гемоглобин соляной кислоты, образуется гемин $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$; при этом обнаружены две изомерные разновидности гемина: α -гемин, получаемый посредством ледяной уксусной кислоты и поваренной соли по Шалфееву, и β -гемин, образующийся из гемоглобина при действии соляной кислоты и спирта по Мернеру; α - и β -гемины дают аналогичные бромгемины, роданогемины, формилгемины и эстеры геминатов.

Гемин заключает в себе две карбоксильные группы и является двуосновной кислотой. Один из карбоксиллов способен легко эстерифицироваться со спиртом, а другой эстерифицируется трудно, ибо он на подобие бетаина связан с атомом азота пирролового кольца (Küster).

При растворении гемина в щелочи происходит перегруппировка с присоединением одной части воды и с образованием натриевого производного гематина — $C_{34}H_{33}Na_2O_6N_4Fe$. Гематин отличается от гемина тем, что вместо одного атома хлора в нем находится один гидроксил: $C_{34}H_{33}O_6N_4Fe \cdot OH$.

¹ Кровяные белки могут быть охарактеризованы разными pH: альбумин (4,7); глобулин (5,4); фибриноген (6,7); фибрин (7,2); гемоглобин (6,8). Для фракционирования кровяных белков применяются также электролиз и ультрафильтрация (Rona).

В гематине имеются два карбоксила и один гидроксил, связанные с Fe через посредство пиррольных атомов азота.

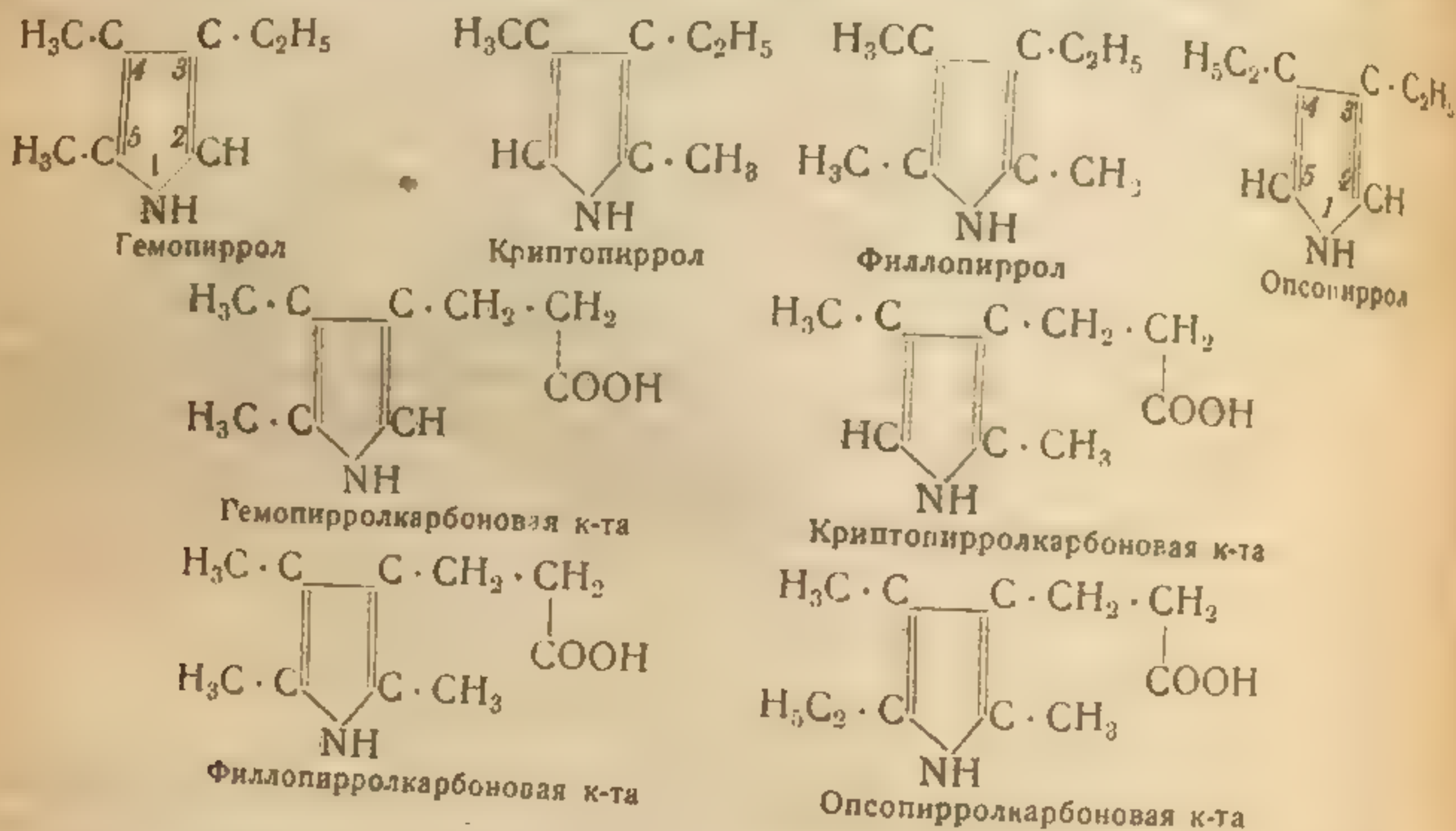
Для выяснения химического строения гематина были применены следующие способы разрушения молекулы:

1) Реакция с HJ и PH₄J в ледяной уксусной кислоте (М. Ненцкий);

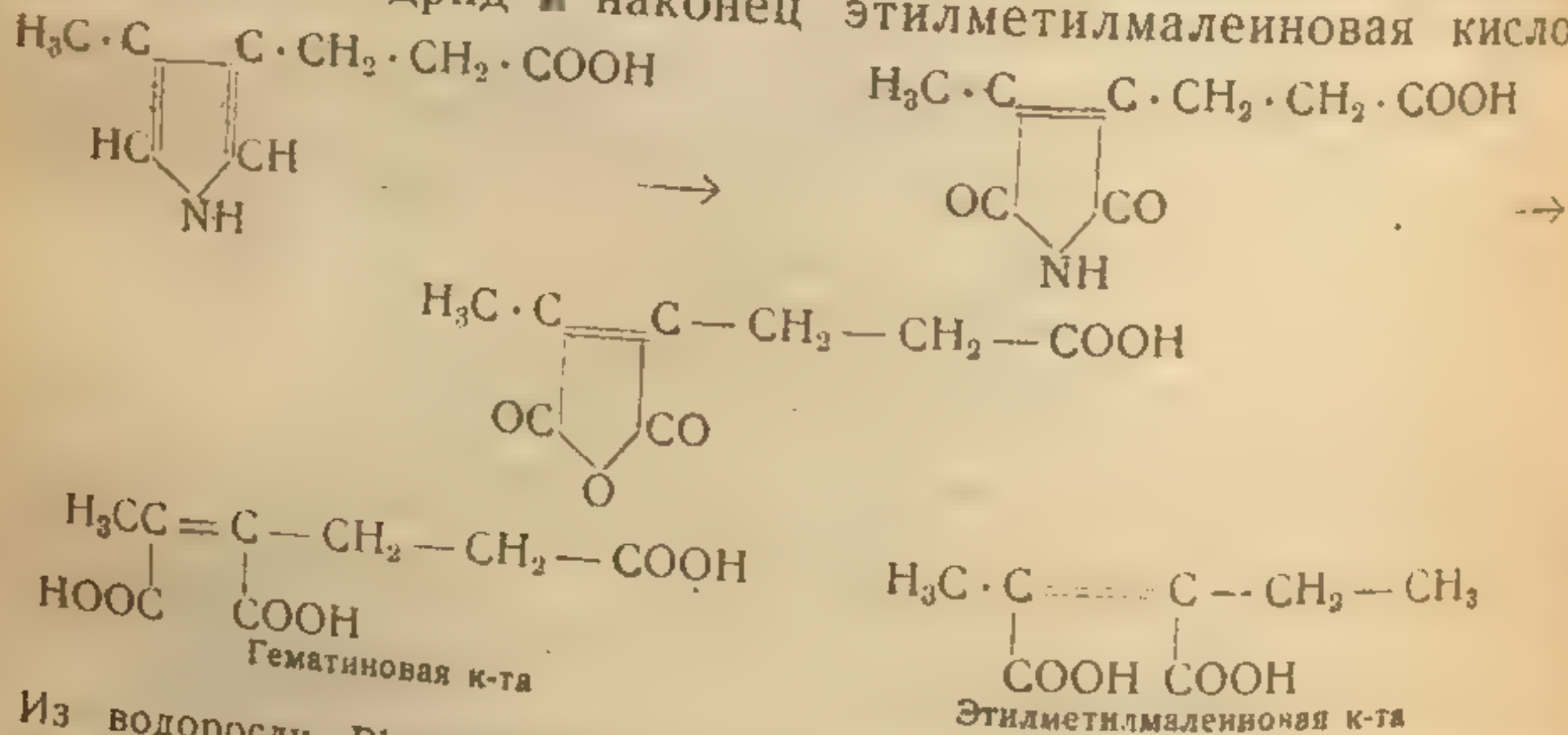
2) Окисление перманганатом (Küster);

3) Расщепление с алкоголем натрия (А. Fischer и Röse).

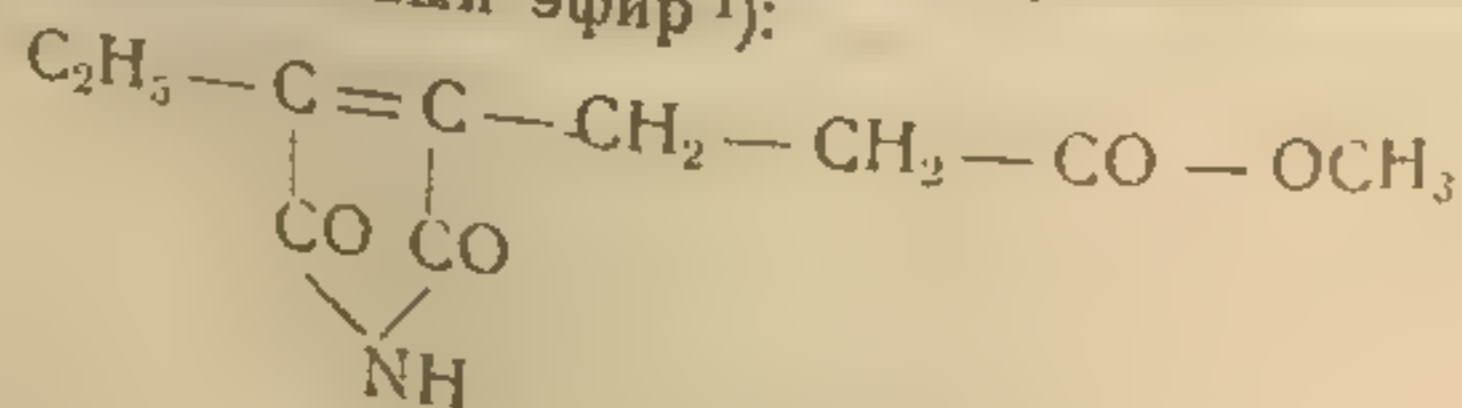
При редукции с HJ получена смесь оснований и кислот; например, следующие пиррольные основания и кислоты:



При окислении гематина получаются гематиновые кислоты, ее имид, ее ангидрид и наконец этилметилмалеиновая кислота

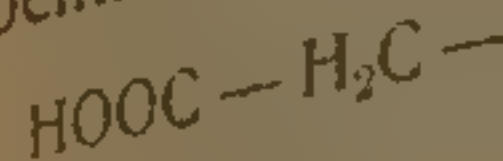


Из водоросли *Rhodomenia palmata* после переваривания с пепсином и извлечения амилловым спиртом был получен краситель, аналогичный фикобилину Lemberg'a. При окислении с CrO₃ в ледяной уксусной кислоте образуется этилмалеиниминопропионовый эфир¹⁾:

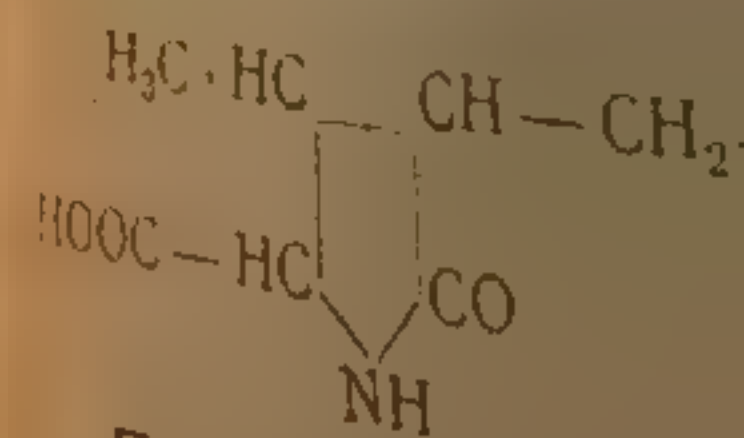


¹⁾ Р. А. Levene и А. Schormüller. Journ. biol. Chem., 93, 571 (1931).

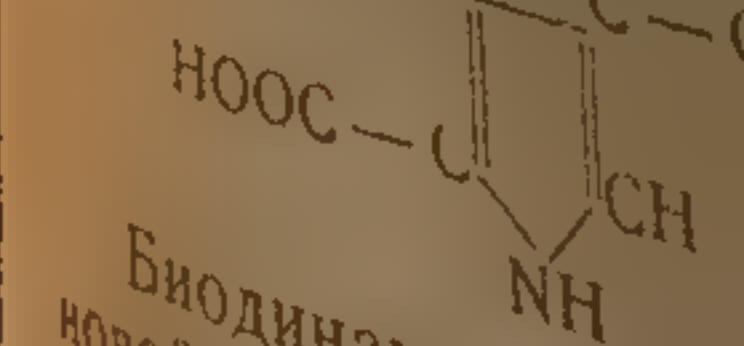
При действии метилпиррола и филлопиррола, состоящих из 4 пиррольных групп. При действии на уксусной кислоте происходит окисление. В присутствии тетраактизирующих веществ. При редукции это легко присоединяющийся хинин, кислоту, дающую новую кислоту и γ-гидроксициклоди...



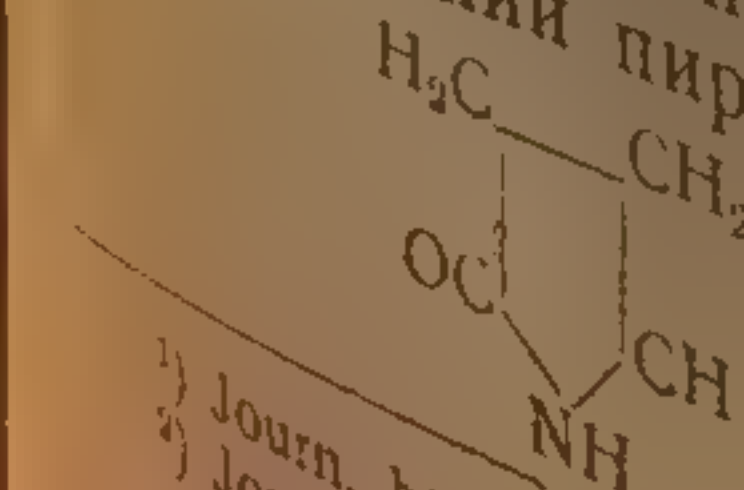
Кроме этого соединения вещество C₁₁H₁₄N₂O₄ не содержащее α-аминной группы. Оно при гидролизе дает новую соль иного соединения. Именно она состоит из частиц хинина. Это дующего строения:



При нагревании эта кислота превращается в пирролкарбоновую кислоту.

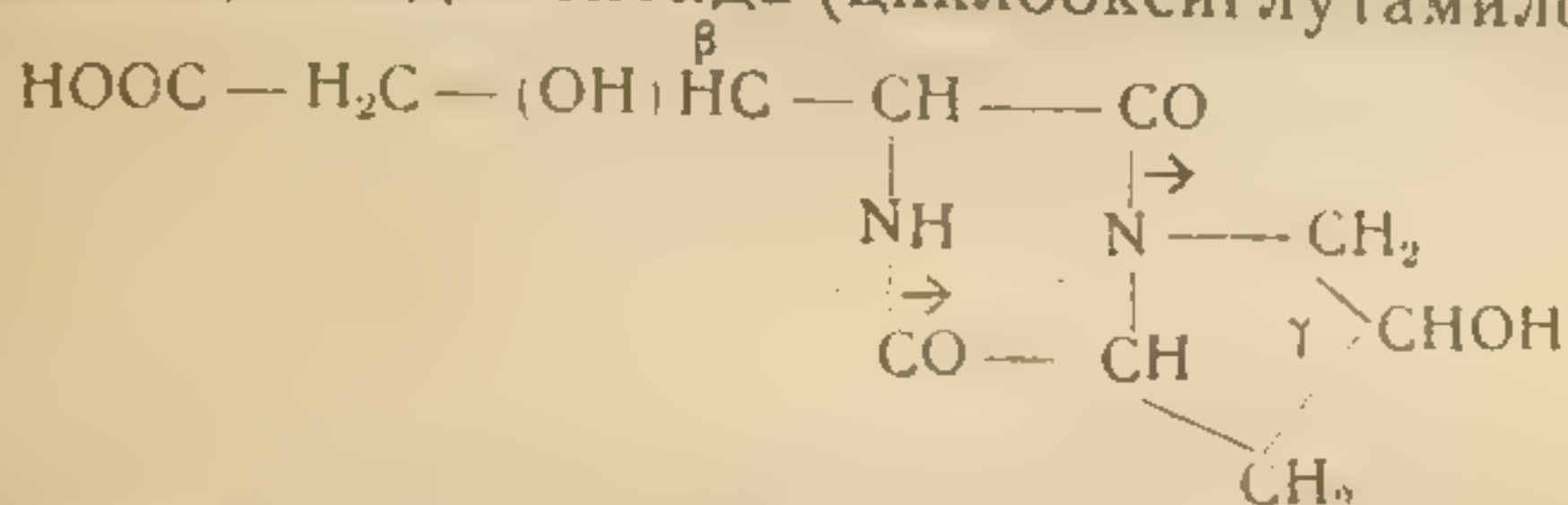


Биодинамический пирролкарбоновый эфир при деструкции при сплавлении пиррола...



¹⁾ Journ. biol. Chem.
²⁾ Journ. biol. Chem.

West и Howe¹⁾ выделили из бычьей печени, при посредстве хинина, кислоту, дающую при расщеплении β -гидроксиглутаминовую кислоту и γ -гидроксипролин. Это соединение, повидимому, имеет строение циклодипептида (циклооксиглутамилоксипролина).

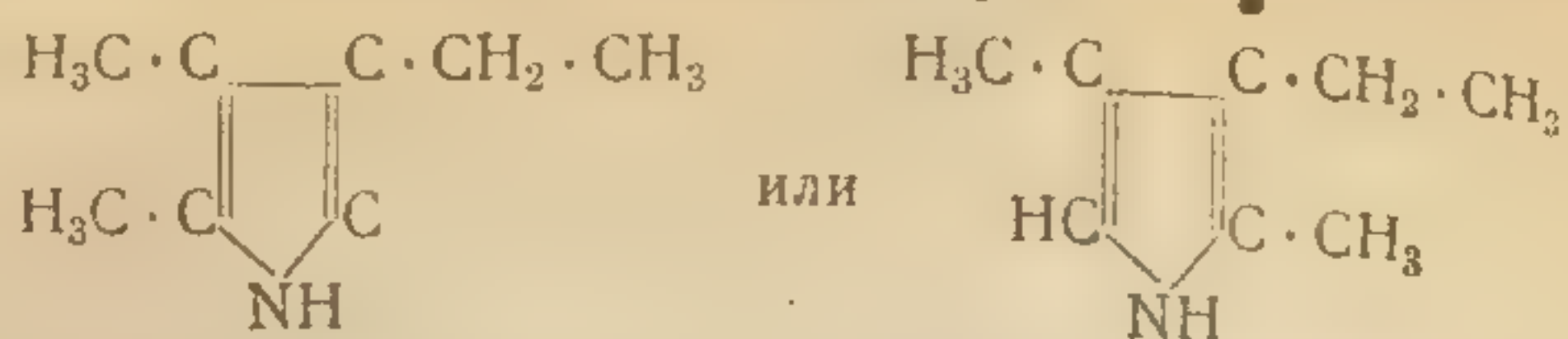

$$\begin{array}{ccc} \text{H}_3\text{C} \cdot \text{HC} & \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} & \text{COOH} \\ & & \diagup \quad \diagdown \\ & & \text{COOH} \end{array} \quad \text{или} \quad \begin{array}{ccc} \text{H}_3\text{C} \cdot \text{HC} & \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} & \text{COOH} \\ & & \diagup \quad \diagdown \\ & & \text{COOH} \end{array}$$
$$\begin{array}{ccc} \text{H}_3\text{C} \cdot \text{C} & & \text{H}_3\text{C} \cdot \text{C} \\ & \diagdown & \diagdown \\ & \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 & \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ & \diagup & \diagup \\ \text{HOOC} - \text{C} & & \text{H}_3\text{C} \\ & \diagdown & \diagdown \\ & \text{CH} & \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ & \diagup & \diagup \\ & \text{NH} & \text{NH} \end{array}$$

или

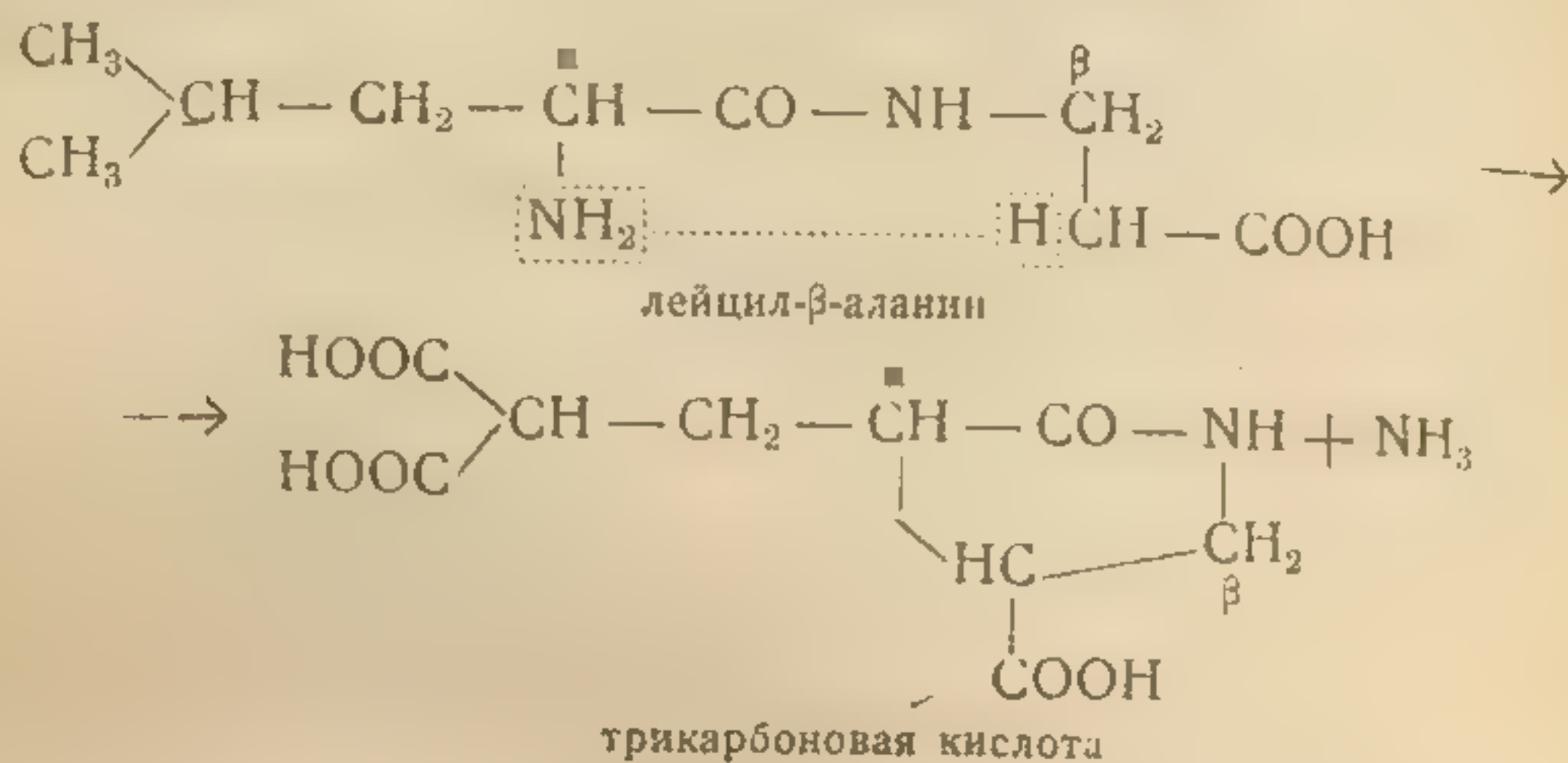
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OC} \quad \text{CH}-\text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$$

²⁾ Journ. biol. Chem., **92**, 117 (1931).

При нагревании баритовой соли пирролкарбоновой кислоты при 155 — 165° образуется гемопиррол:

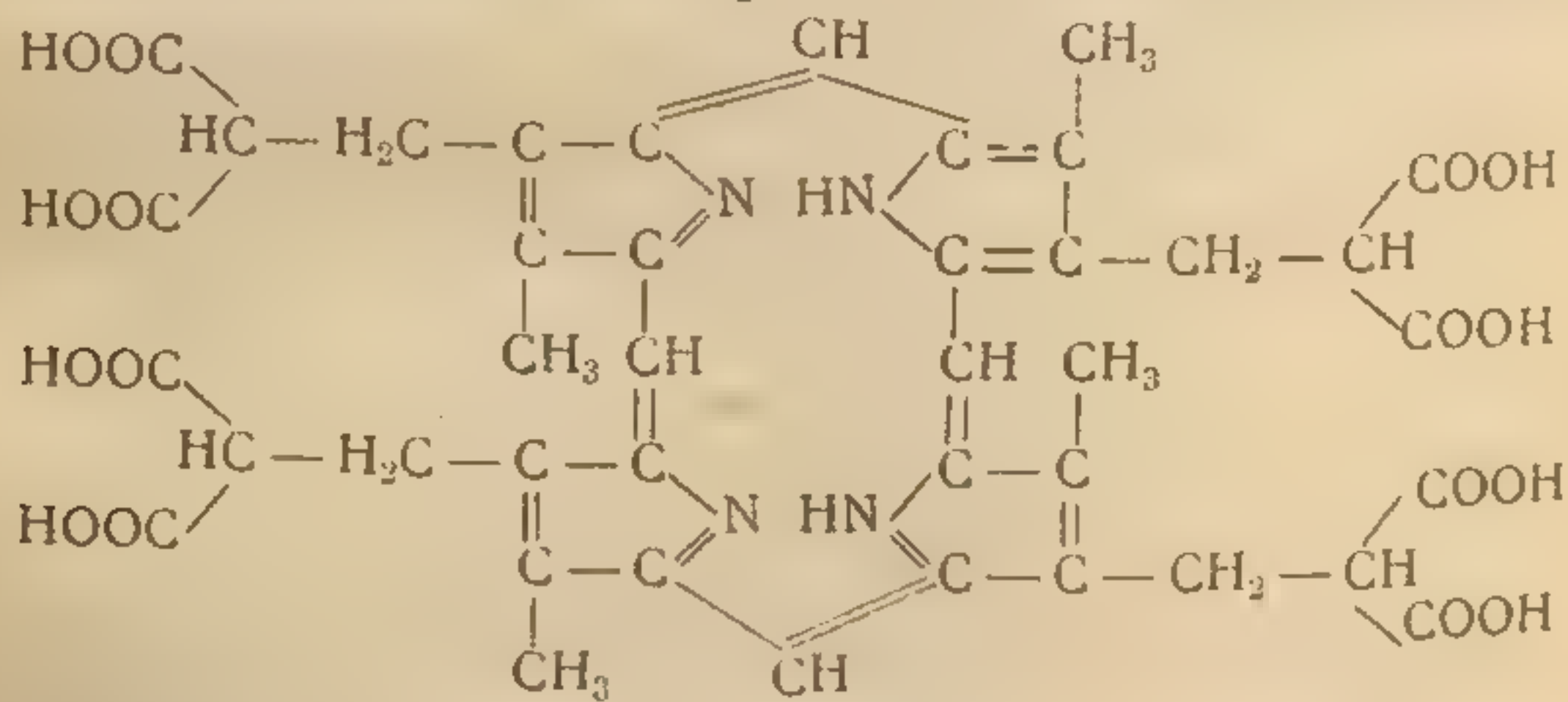


Биодинамический синтез порфирина намечается по следующему пути превращения лейцил-β-аланина:



Здесь имеет место: 1) окисление двух метилов изопропиловой группы лейцина в карбоксилы, с образованием малонового комплекса; 2) дезаминирование и циклизация в пролиновое кольцо, идущие за счет аминогруппы лейцила и водорода при α-углероде, смежном с карбоксилем β-аланина.

Метил-малоновые группы, образующиеся при окислении метилов лейцина, обнаружены в строении уропорфина, который по Н. Fischer'у содержит четыре таких метил-малоновых группы:



Внутривенная инъекция печеночной кислоты способствует кроветворению при анемии.

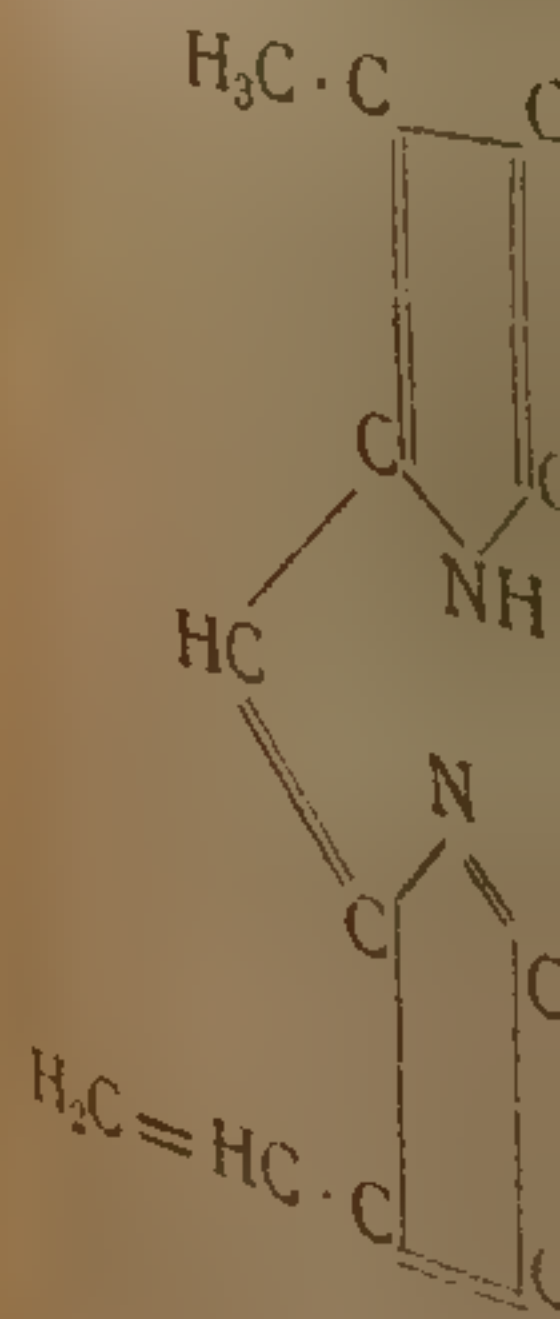
6. Порфирины и их свойства.

Порфирины обладают замечательной особенностью: они становятся ядовитыми под влиянием света, т. е. ведут себя подобно эозину, метиленовой синьке и флуоресцирующим пигментам, которые сенсibilизируются при инсоляции (облучении) и обнаруживают фотодинамический эффект. Аналогичное явление имеет место у хлорофила, где сенсibilизация влечет за собой фотосинтез глюкоидов из углекислоты и воды.

Hausman¹⁾ показал, что порфирина заболевание в темноте и гибнут при порфирурии, открыты при волчанке, сифилисе, инфузории, мышьяке и копропорфин C₂₆H₃₂ второй 4 карбоксил. Происходит декарбоксирование копропорфина при действии еще в яичной скорлупе. В яичной скорлупе найден красный пигмент, который при редукции в матопорфин, и с же могона при действии дневой черни. Порф вызывает гидролитич Boyd¹⁾, т. е. действующий

Строение порфирина время двумя родами кольца связаны между —CH= (стр. 284); 2) комплекса связаны между

Приводим изображение Willstätter'у и били



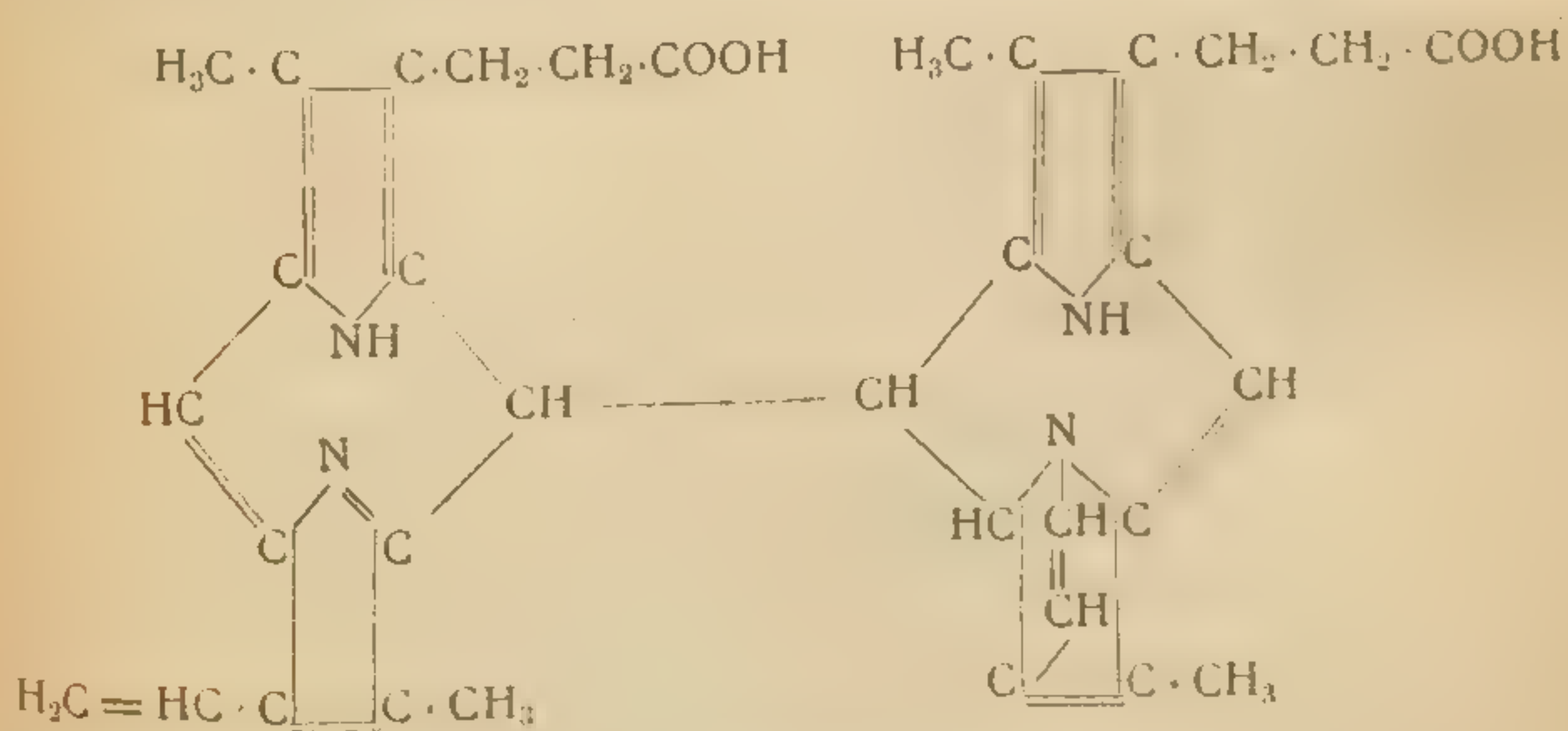
¹⁾ Hausman. Arch. internat. Physiol. ²⁾ R. Mathews. Physiol.

Hauserman¹⁾ показал, что белые мыши после инъекции гематопорфирина заболевают светоотравлением, т. е. они выживают в темноте и гибнут при свете. При болезни человека, называемой порфиринурией, открытые части тела, доступные влиянию света, испытывают тяжелые повреждения, напоминающие изъязвления при волчанке, сифилисе и проказе. В моче порфиринуриков найдены два пигмента, способные светоотравлять животных (рыб, инфузорий, мышей и т. п.); это уропорфин $C_{40}H_{38}N_4O_{16}$ и копорпорфин $C_{26}H_{38}N_4O_8$; первый содержит 8 карбоксил, второй 4 карбоксила. При нагревании уропорфина при 160° происходит декарбоксилирование, удаление 4 карбоксил и образование копорпорфина. При более продолжительном нагревании теряются еще 2 карбоксила и образуется мезопорфин.

В яичной скорлупе некоторых африканских птиц (бананоедов) найден красный пигмент, названный оо-порфирином; он превращается при редукции в мезопорфин, а при действии HBr — в гематопорфин, и с железом дает геминные эстеры. Из гемохромогена при действии HCl образуется оо-порфин, а также из гемина при действии муравьиной кислоты в присутствии палладиевой черни. Порфин в присутствии кислорода и света вызывает гидролитическое расщепление белков крови. (Howell, Boyd)¹⁾, т. е. действует как фермент.

Строение порфиринов и гемина изображается в настоящее время двумя родами формул: 1) по Küster'у четыре пирроловых кольца связаны между собою посредством 4 метиновых групп: $-CH=$ (стр. 284); 2) по Willstätter'у два дипиррильных комплекса связаны между собой посредством моста: $>C=C<$

Приводим изображение строения оо-порфина и гемина по Willstätter'у и билирубина по Küster'у.



Оо-порфин

¹⁾ Hausman. Grundzüge der Lichtbiologie und Lichtpathologie, 1923.
²⁾ Arch. internat. physiol., 18, 269 1921; Journ. biol. Chem., 103, 249 (1933);
 R. Mathews. Physiological Chemistry, 1925.

Фикоэритрин идентичен с уробилином мочи. Фикоцианобилин есть продукт дегидрирования или изомер мезодегидробилирубина (R. Lemberg и G. Bader)¹⁾.

В образовании уробилина мы имеем процесс обезвреживания порфиринов, возникающих при распаде гемоглобина и обладающих светотоксическим действием. Помимо этого процесса имеется еще другой синтетический процесс, а именно, образование медного производного порфирина, не оказывающего токсического влияния. Медь находится в составе гемоглобина, вернее глобина, в количестве 0,05 мг на 100 куб. см крови²⁾. Ее так мало, что молекулярный вес гемоглобина вместо 66 800 (Vicker и Leavenworth) был бы равен 2 или 4 миллиардам, если бы в основу расчета взять один атом Cu. Возможно, что Cu входит в состав глутатионовой системы, принимающей участие в процессах оксидоредукции, сопровождающих дыхательные явления; это особенно относится к гемоцианину, в котором нет ни порфинового, ни пиррольного комплекса. Нередко меди в организме накапливается более, чем это нужно для дезинтоксикации (обезвреживания) порфиринов или для связывания ее в глутатионовой системе; в таком случае возникают содержащие медь пигменты, вроде турацина, имеющего в своем составе до 7% меди, заключенной в порфириновом комплексе; турацин после гидролиза серной кислотой показывает спектр порфирина.

Турацин не вызывает sensibilization световой энергии; но после отщепления меди амальгамой натрия Hilger получил лейкосоединение турацина, которое представляло собой уропорфин, идентичный с выделяемым организмом при порфирурии.

То небольшое количество меди, которое поступает в наш организм с пищей и с питьевой водой, оказывается вполне достаточным для обезвреживания permanently физиологически возникающего порфирина. В больном организме порфирурия возникает не вследствие недостатка меди, а вследствие нарушения синтеза металлопорфирина.

Прибавка чистого железа к молочной диете у анемичных голубей вызвала лишь переходящее и незначительное увеличение гемоглобина; одновременная прибавка меди и железа быстро и полностью возрождала гемоглобин. Из этого следует заключить, что медь необходима для образования гемоглобина у крыс, цыплят и голубей³⁾.

H. Fischer из костного мозга больных порфирурией выделил медное порфириновое производное. При гемахроматозе содержание меди в печени достигает 63,3 мг на килограмм живого веса, вместо 3,25 мг в нормальной печени; содержание железа доходит до 32600 мг (3,26%), вместо 600 мг при норме.

В желчных камнях найдено от 0,0949% до 0,202% Fe и 0,018–0,201% Cu⁴⁾.

Восстановление запасов гемоглобина, разрушающегося, как мы видели, в количестве 12,5 г в сутки, требует либо поступления готового порфиринового комплекса из пищи, в частности

¹⁾ Naturwissenschaften **21**, 206 (1933).

²⁾ R. Guillemet. Bull. Soc. Chim., biol., **14**, 1350 (1932).

³⁾ C. A. Elvehjem и E. B. Hart. Journ. biol. Chem., **95**, 363 (1932).

⁴⁾ R. Schönheimer и F. Oshima. Zett. physiol. Chem., **180**, 249 (1929).

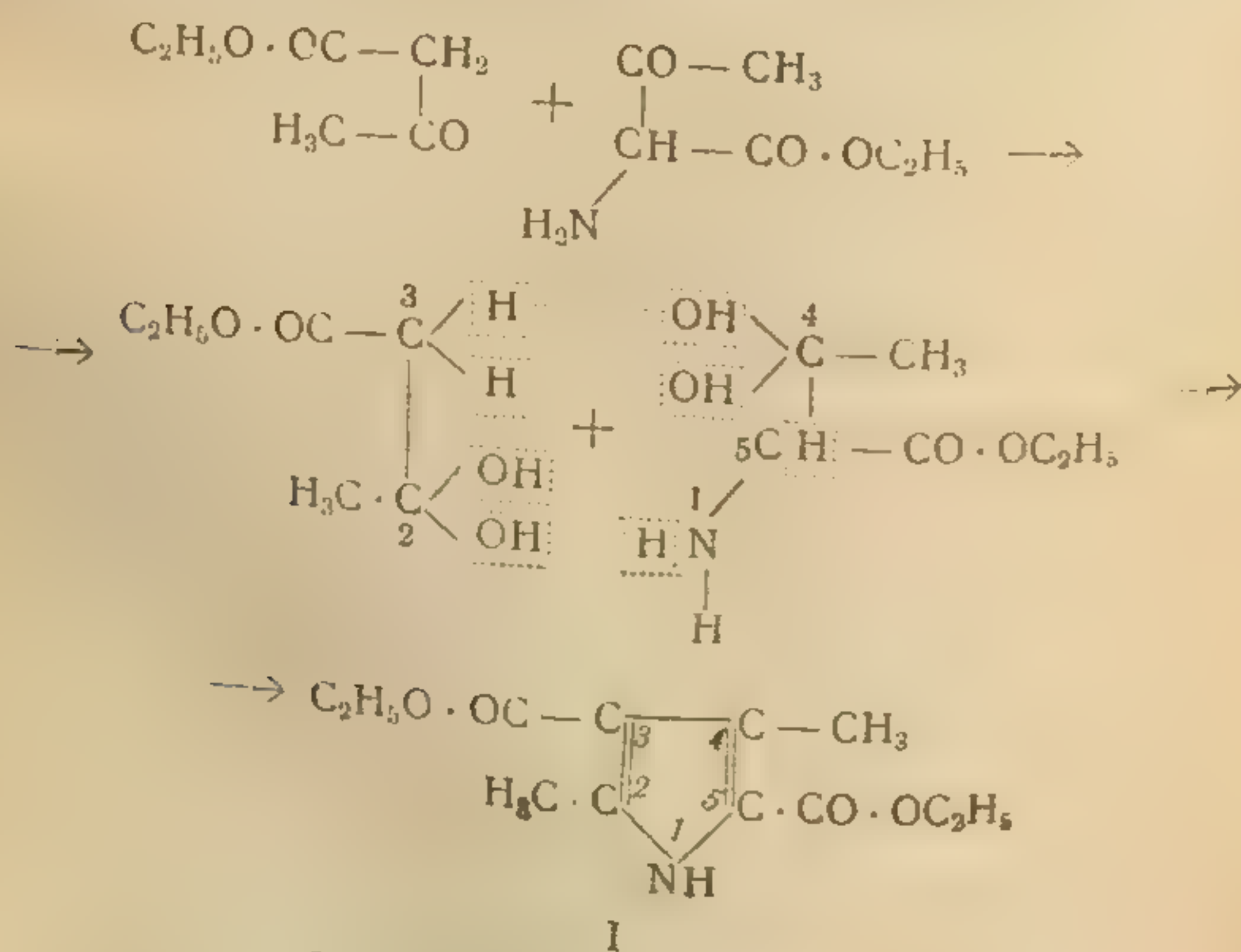
из хлорофила, либо полного синтеза порфирина из пиррола, который может возникнуть из аминокислот глутаминовой, δ -окси- α -аминовалериановой, орнитина, триптофана, или пролина. Первое воззрение о происхождении порфирина из хлорофила (теория Verdeil'я) не вполне вероятно, ибо превращение хлорофила в гемоглобин требует не менее сложных преобразований, чем синтез его из аминокислот. Хлорофил содержит в пиррольной связи Mg, а не Fe; и кроме того в нем не имеется 4 пиррольных ядер в преформированном виде, а они возникают только при действии щелочи и высокой температуры (Willstätter).

С другой стороны, на примере дрожжей видно, что живая клетка способна синтезировать порфирины. Дрожжи способны производить синтез копропорфирина (Schneller, Hilger и Fink). Из 50 кг дрожжей было получено 1 кг цимоказеина, заключающего 21 мг Cu-копропорфирина. После удаления двух карбоксилатов (в копропорфине их 4) и редукции боковых цепей копропорфин переходит в гематопорфин, что наблюдается при действии бродящих дрожжей на копропорфин и на оопорфин.

Синтезы порфиринов.

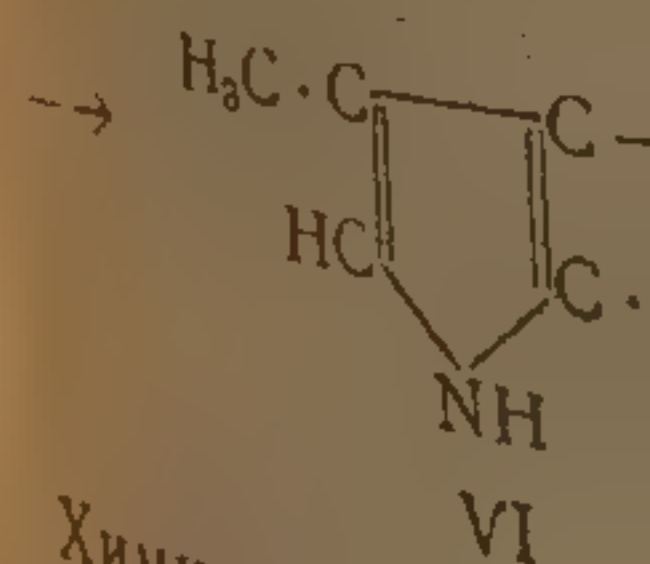
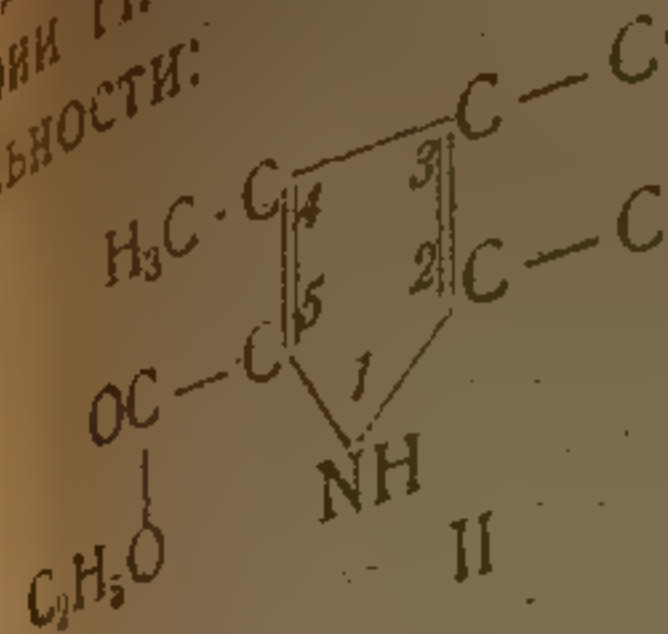
Синтетическое получение порфиринов проходит через следующие стадии: 1) синтез пиррольного кольца; 2) превращение пирролов в пирроловые производные для образования боковых цепей; 3) спайка двух пирроловых колец и получение дипиррилметенов; 4) спайка двух дипиррилметенов для получения порфинового ядра и порфиринов; 5) преобразование в боковых цепях порфирина.

Синтез пиррола осуществляется по Knorr'у при конденсации ацетоуксусного этилового эфира с его нитрозо-производным, которое редуцируется цинковой пылью; при этом происходит взаимодействие между кетоном и аминокетоном, образовавшимся из нитрокетона:



2-4-диметил-3-5-дикарбазоксипиррол

Дальнейший ход синтеза порфирина Н. Fischer'a. мо

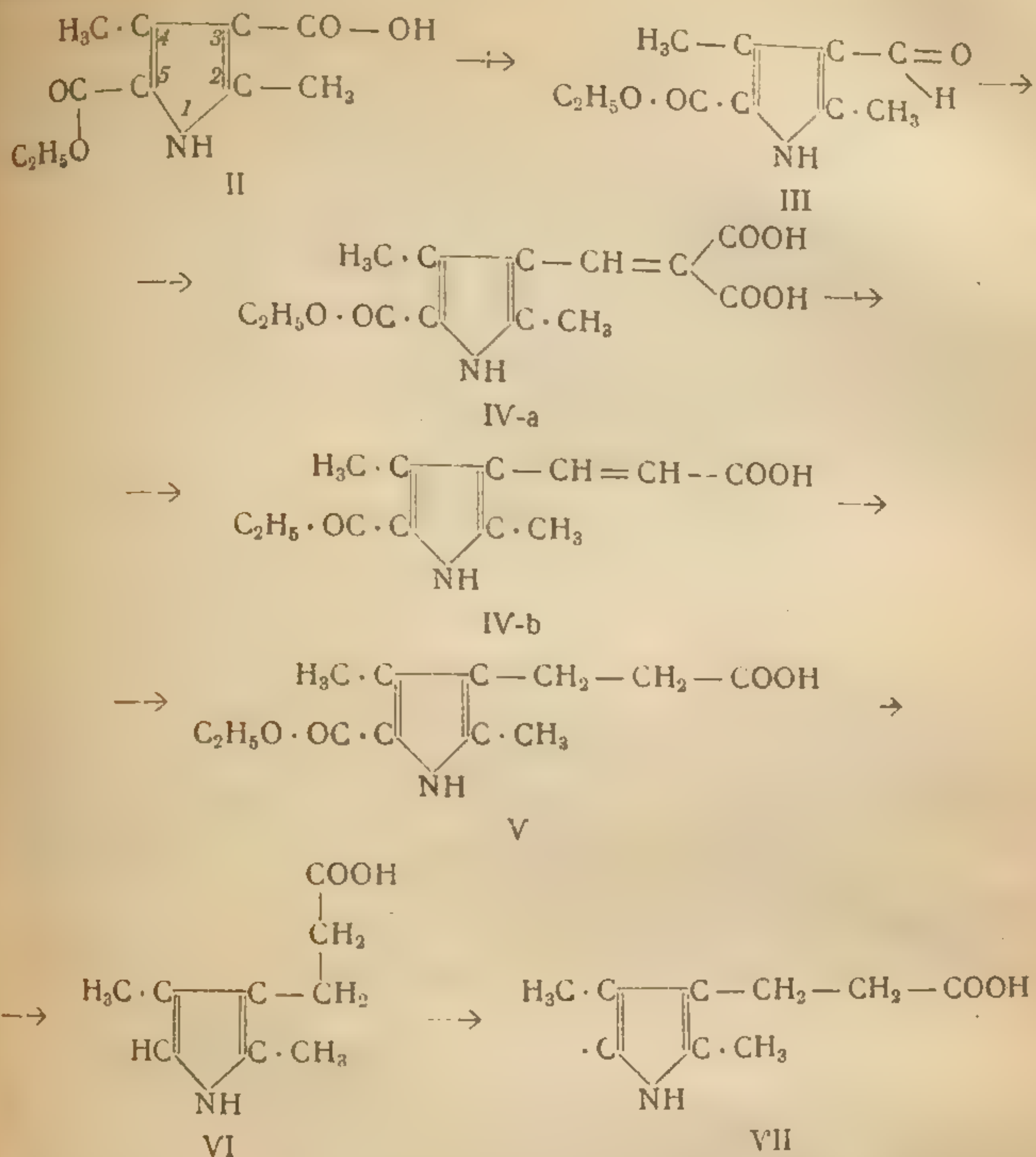


Химические воздействия в следующем:

- II — обмыливание
- III — редукция
- IV-a — конденсация
- IV-b — декарбонизация
- V — редукция
- VI — обмыливание
- VII — декарбонизация боковой цепи
- VIII — метилирование и получение

Преобразование происходит посредством бромпроизводного метил CCl_3 , а за

Дальнейший ход синтезов, как он осуществляется в лаборатории Н. Fischer'a, может быть представлен в такой последовательности:

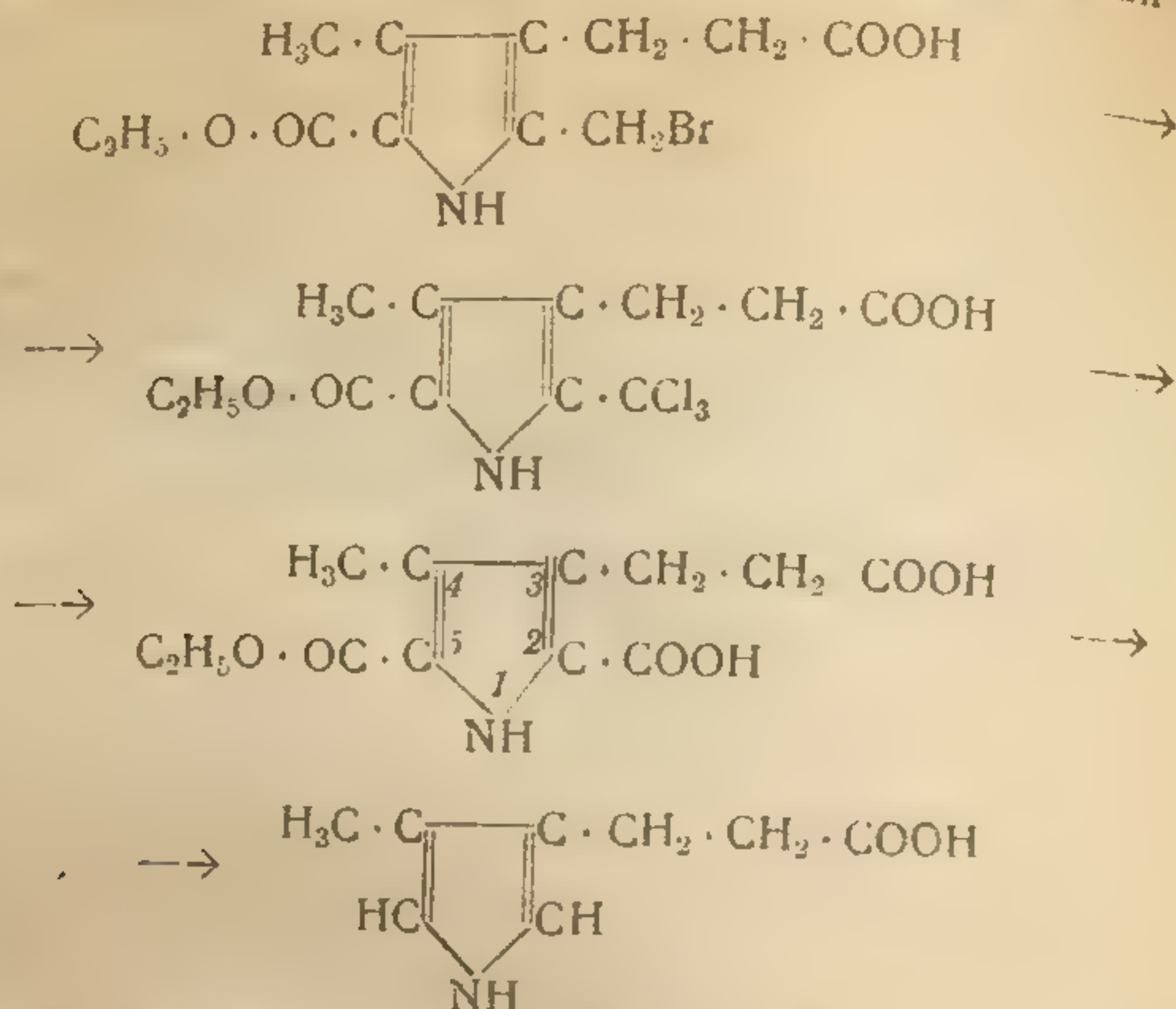


Химические воздействия, применяемые при этом, состоят в следующем:

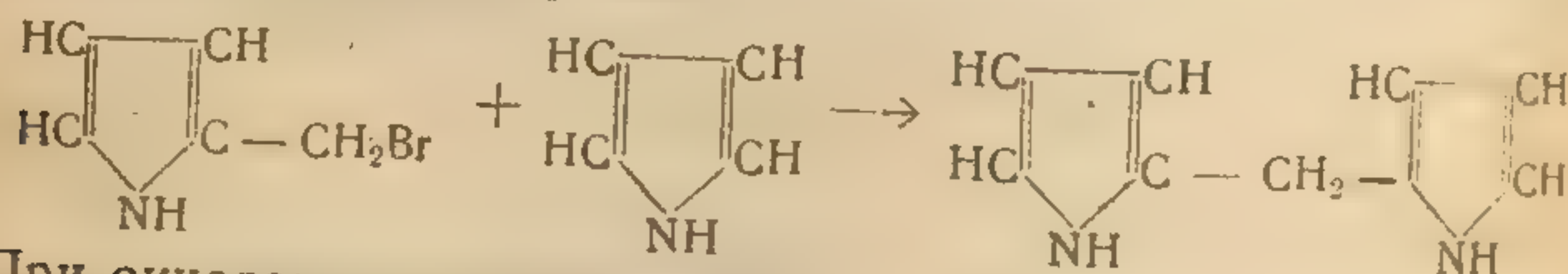
- II — обмыливание карбэтоксигруппы 3 серной кислотой;
- III — редукция карбоксила 3 в альдегидную группу;
- IV-a — конденсация альдегидной группы с малоновой кислотой;
- IV-b — декарбоксилирование одного малонильного карбоксила;
- V — редукция акрилового остатка в пропионовый остаток;
- VI — обмыливание посредством NaHO карбэтоксигруппы 5 и декарбоксилирование ее; получение криптопирролкарбоновой кислоты;
- VII — метилирование водорода 5 посредством метилата натрия и получение филлопирролкарбоновой кислоты.

Преобразование пиррольного кольца в положении 2 достигается посредством бромирования производного V, обработки бромпроизводного с SO_2Cl_2 и превращения метила в трихлорметил CCl_3 , а затем в карбоксил; при действии едкого натра

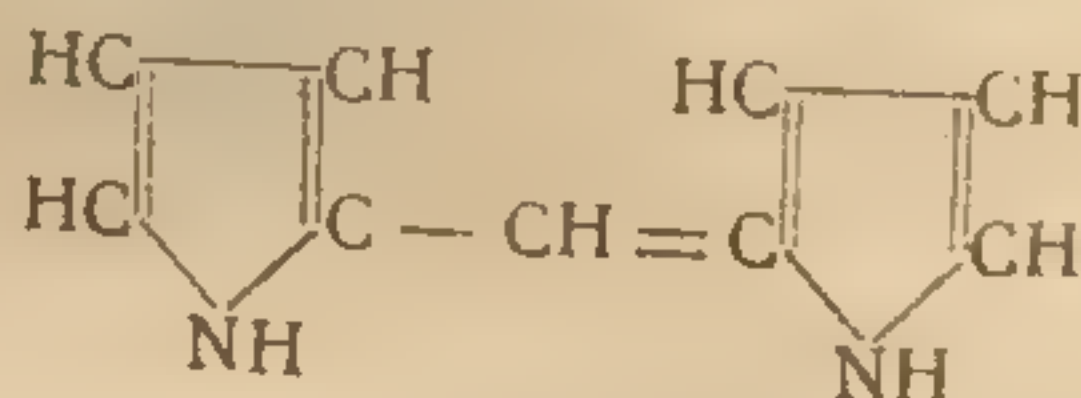
в автоклаве происходит отщепление карбоксилов при положениях 2 и 5, и образуется крипто-пирролкарбоновая кислота:



Пиррол, бромированный в метильной группе, способен конденсироваться с пирролом, незамещенным в α положении. При этом образуется дипиррилметан:



При окислении дипиррилметанов легко образуются дипиррилметены:



Если смесь дипиррилметенов с избытком янтарной кислоты нагреть до 200° , то происходит спайка двух дипиррилметенов в порфиновое ядро, и возникают этиопорфирины, которых может быть 4 изомера, и которые все были получены синтетически.

Регенерация кровяного белка.

Для получения высокоценного пищевого животного белка из белковых отходов, производственных и сельскохозяйственных, наиболее рациональным является животноводческий метод, т. е. откорм мясopодуктивных пород с последующим убоем. При убое животного с живым весом в 500 кг можно получить до 180 кг мяса, содержащего 35 кг белка. Недавно предложен безубойный метод использования животных для получения пищевого белка: метод основан на способности организма восстанавливать утраченные ткани, в частности на регенерации составных частей крови (Н. Носков).

У домашних животных течение 15—20 дней эритроциты (7—18) частично извлекаются и возможно извлечение профилактически. За один раз в течение года одностепенности животного весом около 500 кг до 37 кг белка. Еще не всей крови, а только свертывания применяемого раствора лимонной кислоты по разбавлению обратного в организм плазму можно сом в полтонны можно до 55 кг белка.

7. Строение

Хлорофил (Chl) не имеет протен, вследствие нахождения к порфиринам ближе остановиться он находится в со щего солнечную э Хлорофильная шение CO_2 и выде ратном смысле в В листе находи щий в спиртовом флуоресценцией, воре ярко зелен по поглощения. По сложные эфиры, с ным высокомолеку лотой, хлорофил ие фитол по G

У домашних животных восстановление крови происходит в течение 15—20 дней, при чем медленнее всего возрождаются эритроциты (7—18 дней); лейкоциты регенерируются через 5—10 дней, а кровяная плазма — в течение 2—3 дней.

Частичное извлечение крови животными переносится легко и возможно каждые 15 дней, как показывает практика получения профилактических сывороток, при чем одно и то же животное нередко может быть использовано в течение многих лет. За один раз в зависимости от породы, пола, возраста, упитанности животного можно добыть от 4 до 20 литров крови, а в течение года одно животное, лошадь или корова, с живым весом около 500 кг может дать до 185 кг крови, содержащей до 37 кг белка. Еще более эффективным является использование не всей крови, а только кровяной плазмы. Для предупреждения свертывания применяется цитрирование крови, т. е. введение раствора лимоннокислого натра. Извлеченную кровь центрифугированием разделяют на плазму и кровяные тельца, последние по разбавлении физиологическим раствором возвращают обратно в организм животного. При таком методе извлекать плазму можно каждые пять дней, и одно животное с весом в полтонны может дать в год свыше 550 кг плазмы, или до 55 кг белка.

Тканевая эксплуатация животных является наиболее быстрым и верным способом превращения кормов в полноценный животный белок, перехватывая первичный белок в момент его возникновения и не допуская его преобразования в менее ценные протеиды и склеропотеины тканей.

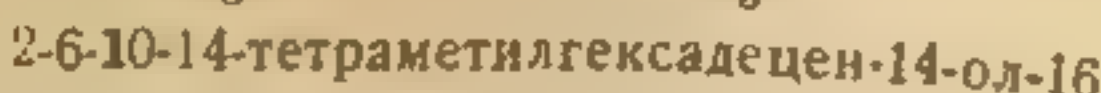
7. Строение хлорофила и теории фотосинтеза.

Хлорофил (Chl) не принадлежит к протеидам, ибо в составе его не имеется протеина. К гемоглобину он имеет касательство вследствие нахождения в нем полипиррольного комплекса, близкого к порфиринам кровяного пигмента. Мы должны несколько ближе остановиться на строении хлорофила еще потому, что он находится в составе зеленого живого вещества, фиксирующего солнечную энергию в виде соединений углерода.

Хлорофильная функция состоит в том, что происходит поглощение CO_2 и выделение O_2 в равных объемах; она идет в обратном смысле в отношении дыхательной функции гемоглобина.

В листе находится два зеленых пигмента, хлорофил *a* имеющий в спиртовом растворе синева-зеленый цвет с красной флуоресценцией, и хлорофил *b*, обладающий в спиртовом растворе ярко зеленым цветом; им присущи различные спектры поглощения. По химической природе хлорофилы *a* и *b* суть сложные эфиры, образованные между одноатомным непредельным высокомолекулярным алкоголем, фитолом $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$ и кислотой, хлорофиллидом, содержащей пирольный комплекс. Строение фитола по Gottwalt Fischer¹⁾ следующее:

¹⁾ Lieb. Ann., 464, 69 (1928); там же 475, 183 (1929).

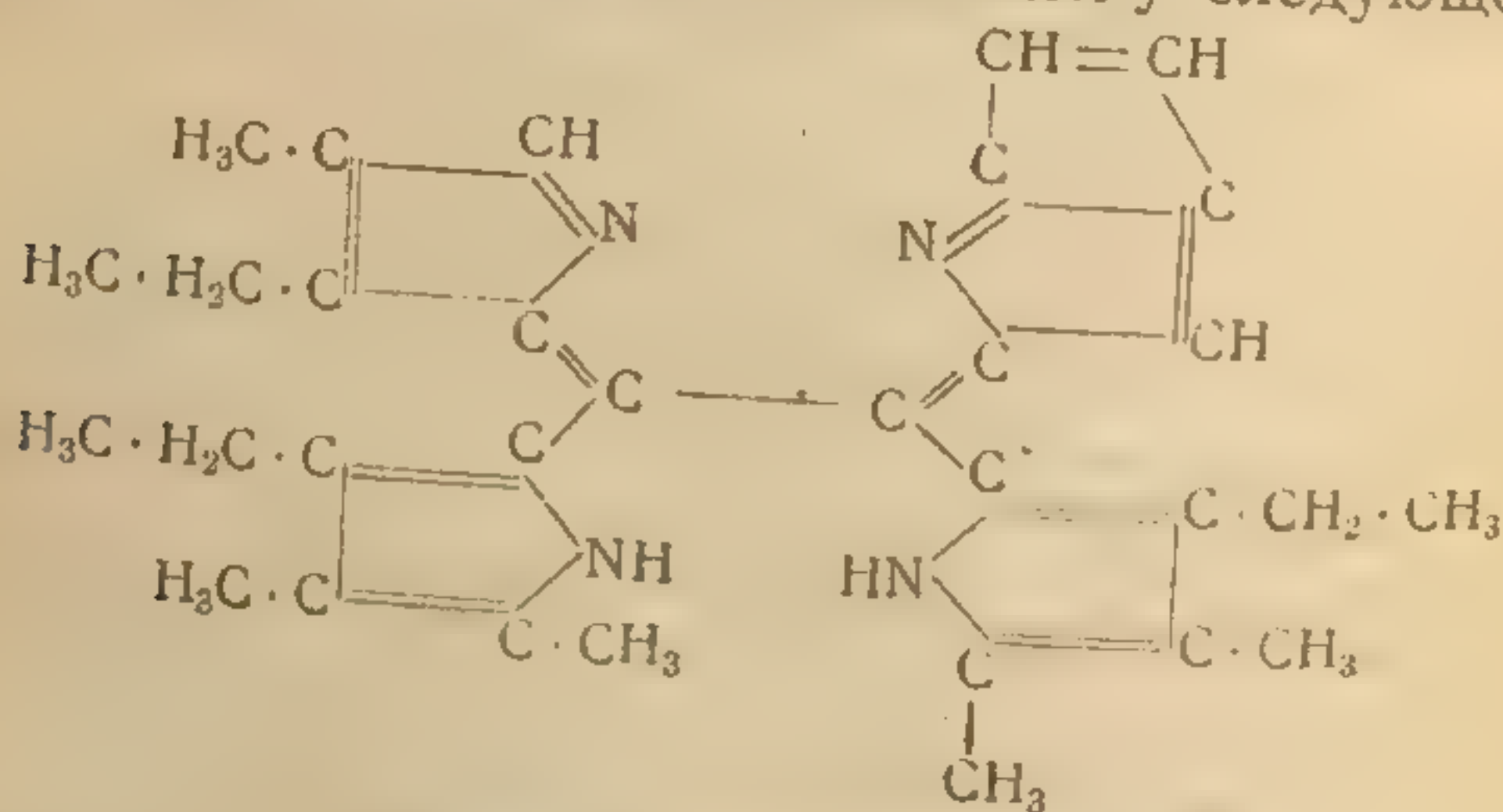


Это соединение богато метильными группами, вследствие чего оно отличается сильной окисляемостью на воздухе, т. е. способно жадно поглощать кислород. Фитол составляет $\frac{1}{3}$ молекулы хлорофила и, несомненно, принимает большое участие в хлорофильной функции.

$$\text{MgN}_4\text{C}_{32}\text{H}_{30} \cdot \text{O} \cdot (\text{CO} \cdot \text{OCH}_3) - \text{CO} - \text{O} - \text{C}_{20}\text{H}_{39} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$$

Филлофи
 $C_{31}H_{34}N_4Mg$.

Строение этиопорфирина по Willstätter'у следующее:



Попытки теоретического объяснения действия биохимической машины, уловляющей солнечную энергию и укладывающей ее в субстрат органических соединений, синтезируемых из воды и углекислоты воздуха, не охватывают всех известных

1) P. Karrer и A. Helfenstein. Plant Pigments. An. Rev. Biochem. 11 397 (1933).

Попытки обнару-
жить (облученном) л
мы имеем, вероятно,
находящимися за пр
чувствительных хим
является в то же вре
что в живых тканях
чрезвычайно малых
Однако при дест

Однако при деструкции в погоне на и уксусного, масового, а также при и непредельных али разложения инсоли температуры, приме

Токсическое дей-
ствие не имеет все-
развита мух в
в 10%-ом формали-
действии Thyotrix,
мальдегид и кисло

Формальдегид обр
кислоты под влия
радия з).

Источником формальдегида являются метильные кислоты и метило-

- 1) Science, **73**, 268
- 2) Journ Gen. Pl.
- 3) N. Dba

Gen. Phys. 208 (1972) 101.
N. Dhar и A. Ram
Schryver's
полагают

...лагают, что форм
...ежем ультрафиолет
...ида в ли

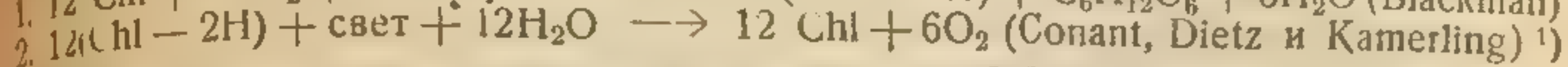
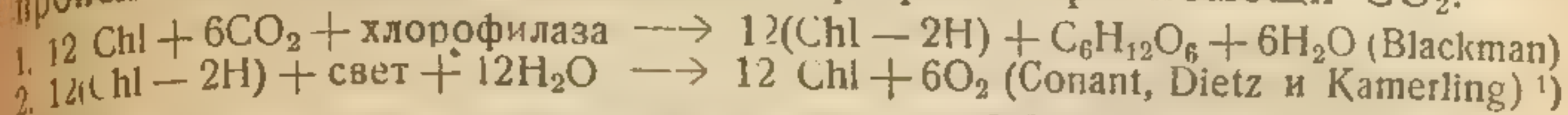
...показали, что

Thomas. Mar

9* диметон Vorläuf

доселе функций хлорофильного аппарата, и посему не могут считаться достаточными.

Теория Буссенго и Бертелло, доработанная впоследствии Байером, полагает в основе фотосинтеза глюкоидов или сахаридов: 1) реакцию редукции и разложения углекислоты на муравьиный альдегид и кислород; 2) полимеризацию шести частиц муравьиного альдегида в молекулу глюкозы. При этом происходит дегидрогенизация хлорофила при помощи CO_2 .

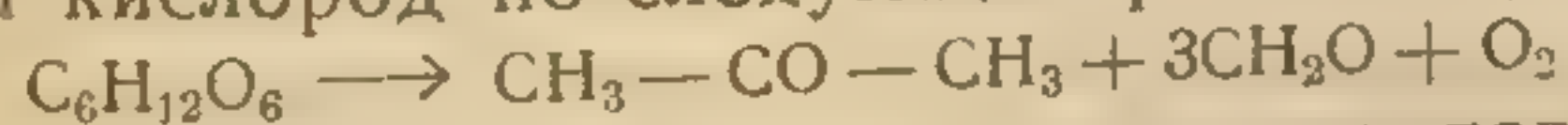


Световая реакция совершается в течение 0,0001 секунды (Emerson и Arnold)²⁾.

Попытки обнаружить муравьиный альдегид в инсолированном (облученном) листе долгое время были безрезультатны: мы имеем, вероятно, здесь дело с чрезвычайными разбавлениями, находящимися за пределами достижимости для наших наиболее чувствительных химических реактивов. Муравьиный альдегид является в то же время сильным протоплазматическим ядом, так что в живых тканях он мог бы присутствовать лишь в виде чрезвычайно малых следов, ультраследов.

Однако при дистилляции растений Curtius и Franzen обнаружили и погоне наличие альдегидов не только муравьиного, но и уксусного, масляного, валерианового, гексилового, нонилового, а также присутствие многочисленных летучих кислот и непредельных алкоголей; эти вещества являются продуктами разложения инсолированного субстрата под влиянием высокой температуры, применяемой при дистилляции.

Токсическое действие формальдегида на живую протоплазму тоже не имеет всеобщего значения. Например, известны случаи развития мух в зоологических препаратах, сохранявшихся в 10%-ом формалине. Существует тип брожения сахара при действии Thyrotrix, когда глюкоза распадается на ацетон, формальдегид и кислород по следующей реакции (Fernbach):



Формальдегид образуется также из сахаридов или из углекислоты под влиянием ультрафиолетовых лучей и эманации радия³⁾.

Источником формальдегида при дистилляции растений являются метильные группы фитола, дающие также муравьиную кислоту и метиловый спирт.

¹⁾ Science, **73**, 268 (1931).

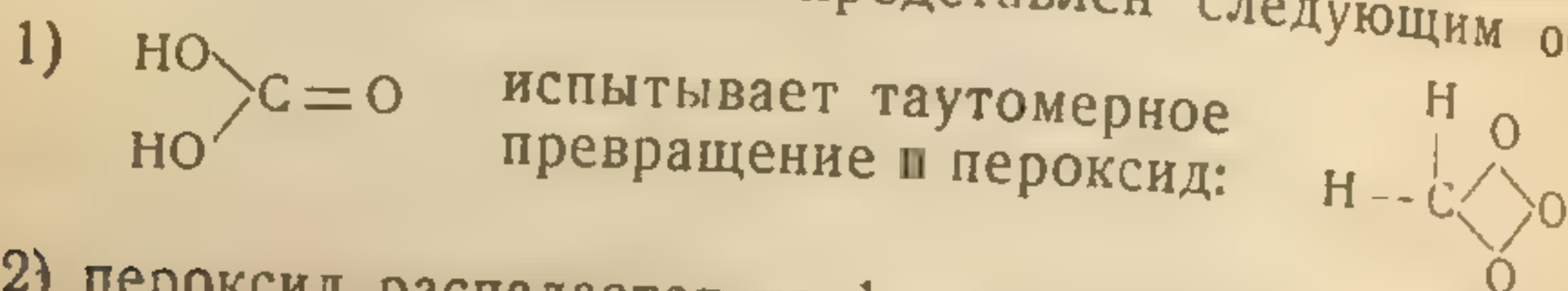
²⁾ Journ. Gen. Physiol., **15**, 391 (1932).

³⁾ N. Dhar и A. Ram обнаружили в дождевой воде присутствие формальдегида пробой Schryver'a (фенилгидразинхлоргидрат с феррицианидом калия и HCl). Они полагают, что формальдегид образовался в атмосфере из CO_2 и H_2O под влиянием ультрафиолетовых лучей солнца. [Nature 130, 313 (1932); 131, 800 (1933)]. В свежесобранной дождевой воде было найдено от 0,00015 до 0,001 г формальдегида в литре. Роса содержит 0,00152 г в литре. R. Fosse и A. Hieulle однако показали, что эта реакция относится не к формальдегиду, а к глиоксидовой кислоте, образующейся из аллантоиновой кислоты и аллантоина, находящейся в зеленом листе [Comp. rend. Ac. Sc., **179**, 637 (1924); G. Bertrand и P. Thomas. Manipulations de chimie biologique]. Более надежным реактивом является диметон Vorländer'a (диметилгидропероксиол).

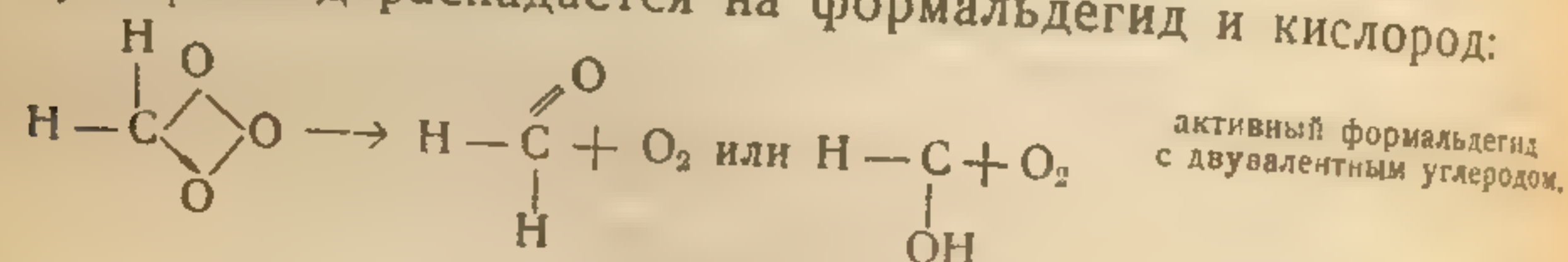
Водоросли и некоторые высшие растения, например, горчица, артишок, способны ассимилировать углерод из растворов формальдегида, метилаля, метанолсульфоната натрия, гексаметилен-тетрамина, которые для них не являются ядовитыми.

Макиенне считает нахождение формальдегида в живом листе недоказанным и теорию Байера лишенной прочного основания. Он высказывает воззрение, согласно которому редукция углекислоты и полимеризация продуктов редукции совершаются одновременно, хотя и теория Байера не требует раздельности этих процессов по времени.

Схематически процесс редукции углекислоты согласно Willstätter'у и Stoll'ю может быть представлен следующим образом:



2) пероксид распадается на формальдегид и кислород:



активный формальдегид с двухвалентным углеродом.

Фиксация углекислоты $\text{OH}-\text{C}=\text{O}$ совершается при помощи

магния, входящего в состав хлорофилида.

Пиррольный комплекс, содержащий атом магния при двух пиррольных азотах, испытывает гидролитическое расщепление, при чем к одному азоту присоединяется водород, а к магнию, находящемуся при другом азоте, присоединяется гидроксил. Углекислота реагирует с этим гидроксидом с выделением частицы воды, образуется комплекс хлорофила с углекислотой. Затем происходит таутомерная перегруппировка с образованием пероксида. Наконец, пероксид распадается, при чем регенерируется исходное состояние хлорофилида, и отщепляются формальдегид и кислород.

Макиенне полагает, что полимеризация до стадии глюкозы совершается в недрах хлорофила, без предварительного выделения формальдегида. При этом участвует 6 частиц хлорофила с 6 атомами магния. Эти 6 частиц составляют коллоидный ассоциат¹⁾.

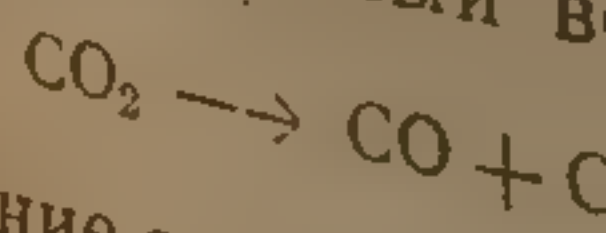
В изложенной выше теории Бауер-Макиенне'а не учтены еще следующие моменты: 1) перманентный распад и регенерация хлорофила в процессе фотосинтеза; 2) участие фитол, составляющего одну треть молекулы хлорофила; 3) участие протоплазмы с ее многочисленными ферментами.

¹⁾ W. Loeb. Zur Kenntnis der Assimilation der Kohlensäure. Zeit. f. Electrochem. 11, 745 (1905); 12, 282 (1906); R. Willstätter и A. Stoll. Untersuchungen über Chlorophyll, 1913; R. Willstätter и A. Stoll. Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, 1918; H. Spöhr. Chemical Aspects of Photosynthesis, Annual Review of Biochemistry, 1933; Laurens. Physiological Effects of Radiant Energy; V. Gove. Journ. phys. Chem., 37, 645. (1933) N. Dhar и L. Bhargava. Nature, London, 132, 30 (1933). Klein и Werner. Biochem. Zeit. 168, 361 (1926). (Получение формальдиметона).

Перманентный распад
продуктов, среди к
среди них муравьиный
кислоты, как веще
воздуха и испытывающее
Многочисленные мет
превращаются в карбо
углекислоту, фиксируем
сов. Таким образом, со
концентрации углекислот
кислота берется не тол
ее концентрации очень
к образованию целой се
предельных кислот, спи
При регенерации ра
также фитол, при этом
ные метилы. Метилиров
при помощи формальдег
сколько он образуется
тельное назначение, пом
В процессе фотосин
радиоактивного распад
стороны Stoklasa.

Буря водоросль Ne
берегов Тихого океана
тому как Salicornia сор
воды и около 2% KCl

Эта водоросль закл
кислород (от 17,4 до 23
CO₂. В пузырьках Egr
углерода однако обнару
дится в воздушных
Согласно формальдегид
рода образуется из дву
соединяя насцентный в



Нахождение окиси углер
правильности формальд

8.

Нуклеопротеиды пре
новых протеинов с нук
широко распространены
имущественно в ядерно
приобретает concentra
указывает на их близк

¹⁾ Puget. Sound Marine
(1916); A. Lucas. The Gases
Linn. Soc., New-South-Wales

Перманентный распад хлорофила дает происхождение целому ряду продуктов, среди которых должны находиться альдегиды, и среди них муравьиный альдегид. Особенное внимание привлекает фитол, как вещество, жадно поглощающее кислород воздуха ■ испытывающее окислительный распад.

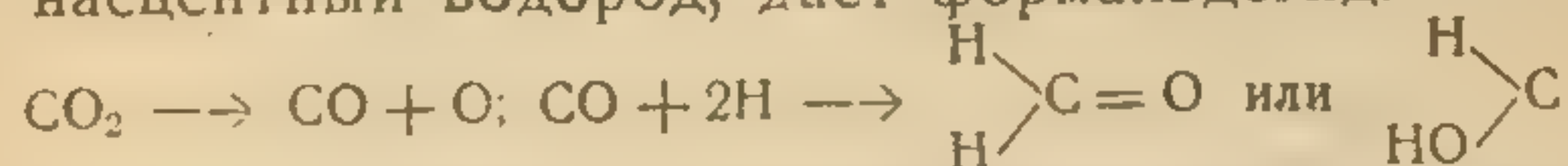
Многочисленные метильные группы фитола при окислении превращаются в карбоксилы, которые, распадаясь, выделяют углекислоту, фиксируемую магнием хлорофиллидных комплексов. Таким образом, создаются условия более значительной концентрации углекислоты; кроме того ассимилируемая углекислота берется не только непосредственно из воздуха, где ее концентрации очень малы, но и из карбоксилатов при разложении окисленного фитола. Окисление фитола может привести к образованию целой серии продуктов, как то: предельных ■ непредельных кислот, спиртов ■ альдегидов.

При регенерации разрушенного хлорофила регенерируется также фитол, при этом должны быть воссозданы многочисленные метилы. Метилирование, как известно, может совершаться при помощи формальдегида. Таким образом, формальдегид, поскольку он образуется при фотосинтезе, получает дополнительное назначение, помимо полимеризации его ■ глюкоиды.

В процессе фотосинтеза нельзя также отрицать значение радиоактивного распада калия, на что имеются указания со стороны Stoklasa.

Буря водоросль *Nereocystis luetkeana*, распространенная у берегов Тихого океана, селективно сорбирует KCl (подобно тому как *Salicornia* сорбирует NaCl); она содержит около 92% воды и около 2% KCl (G. Rigg).

Эта водоросль заключает в пневматоцистах газ содержащий кислород (от 17,4 до 23 0%) и CO (от 2,6 до 6,5%), лишенный CO₂. В пузырьках *Egérie menziesii* ■ *Fucus evanescens* окиси углерода однако обнаружено не было. Она, повидимому, находится в воздушных камерах некоторых наземных растений. Согласно формальдегидной теории фотосинтеза моноокись углерода образуется из двуокиси углерода; моноокись углерода, присоединяя насцентный водород, дает формальдегид:



Нахождение окиси углерода в растениях дает новое доказательство правильности формальдегидной теории фотосинтеза (S. Langdon)¹⁾.

8. Нуклеопротеиды.

Нуклеопротеиды представляют солеобразное сочетание гистоновых протеинов с нуклеиновыми кислотами. Эти соединения широко распространены в организме, они сосредоточены преимущественно ■ ядерном веществе клеток; особенное значение приобретает концентрация нуклеинов ■ сперматозоидах, что указывает на их близкое отношение к процессам размножения

¹⁾ Puget Sound Marine Station Publications, Vol. 1 №№ 17—24, page 237 (1916); A. Lucas. The Gases Present in the Floats of Certain Marine Algae, Proc. Linn. Soc., New-South-Wales, 36, 626 (1911).

хромозом и связанным с ними проблемами генетики. Нуклеопротеиды находятся также в протоплазме и в кровяной сыворотке. Нативные нуклеопротеиды заключают в своем составе фосфор, железо, нередко медь и другие металлы, а также мышьяк. Повидимому, нуклеопротеиды более лабильны, чем протеины; они легко испытывают денативирование; при нагревании с водой наступает разложение нуклеопротеида, при чем часть белка выделяется в коагулированном состоянии, а в раствор переходит бедный белком, но богатый фосфором продукт, названный нуклеином. Подобные же нуклеины возникают при пептическом переваривании нуклеопротеидов.

Нуклеопротеид из панкреатической железы расщепляется желудочным соком, но нуклеиновый остаток остается нерасщепленным. Нуклеиновые кислоты резистентны по отношению к протеолитическим ферментам, и этим свойством можно воспользоваться для освобождения их от протеинов.

Нуклеопротеиды дают все цветные реакции, свойственные белкам, но они вращают плоскость поляризации вправо, а не влево. В то время как протеиновая часть нуклеопротеидов почти не изучена, простетическая (дополнительная) группа, а именно, нуклеиново-кислотный комплекс, подверглась более или менее полному исследованию.

Нуклеиновые кислоты суть соединения ортофосфорной кислоты с глюкозидом (сахаридом) и органическим основанием, типа пурина или пиримидина. Этого рода сочетание трех компонентов составляет комплекс, называемый моноклеотидом. В нуклеиновых кислотах мы имеем соединение между собой нескольких подобных моноклеотидов.

Поскольку до сих пор известно, фосфорная кислота в биологических соединениях всегда находится в виде эфиробразной связи: 1) В выше упомянутом фосфопептоне, обнаруженном в составе казеина, фосфорная кислота сочетана с оксиаминокислотами через посредство оксигрупп, а не через посредство аминогрупп или карбоксилов. 2) В липидах мы имеем сочетание фосфорной кислоты с глицеролом в виде глицерофосфорной кислоты. 3) С инозитом (циклозой) фосфорная кислота образует эфир, так называемый фитин, широко распространенный в растительном царстве. 4) С глюкозидами фосфорная кислота дает эфиры с первичными и вторичными алкогольными гидроксилами, а не с энольными гидроксилами гидратизированного альдегида или кетона.

В нуклеотиде мы встречаем весьма реагентоспособные компоненты с самыми разнообразными химическими потенциями, как то: сильную неорганическую кислоту, альдегидо- или кето-алкоголи (глюциды) и сильное органическое основание (пурин или пиримидин).

Глюциды, встречаемые в составе нуклеиновых кислот, представляют особый интерес. До недавнего времени считали, что в нуклеиновых кислотах находится либо *d*-рибоза, либо гексоза. Однако новейшие исследования Levene'a показали, что глюцид тимонуклеиновой кислоты, тьюминоза, представляет собой изомер *d*-рибодезозы,

идентичный с *d*-рибозой, *d*-кислотой (Levene).

Рибодезозо-нуклеотидами, подобно глюцидам, имеют γ -глюкозиды и β -глюкозиды (Breuer)²⁾. Кроме того в тимонуклеиновой кислоте содержится $\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{C}$.

$\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{C}$

Тимонуклеиновая кислота (1) с серной кислотой дает положительную реакцию на метилфурфураль):

$\text{ONCH}_2 - \text{CHON} -$

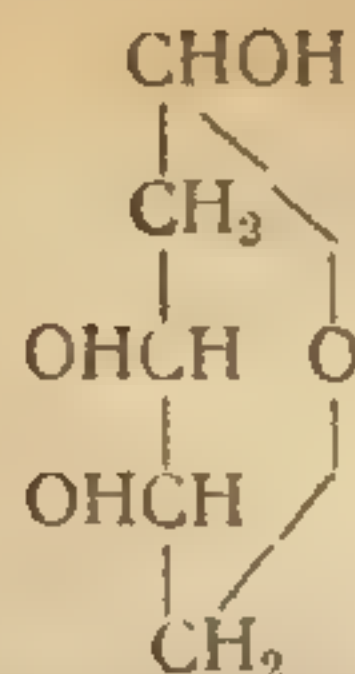
Наличие гексозы в тимонуклеиновой кислоте обнаружено при варении левулиновой кислоты.

возникающей при разложении минеральными кислотами и той же нуклеиновой кислотой. Вопрос о строении тимонуклеиновой кислоты, не имеет пока окончательного решения. Будем считать, что в тимонуклеиновой кислоте содержится *d*-рибозу.

9. Пурины и пиримидины. Деление пуринных и пиримидиновых оснований, либо алкалоидов (урацил, аденин, гуанин, цитозин, тимин, урацил).

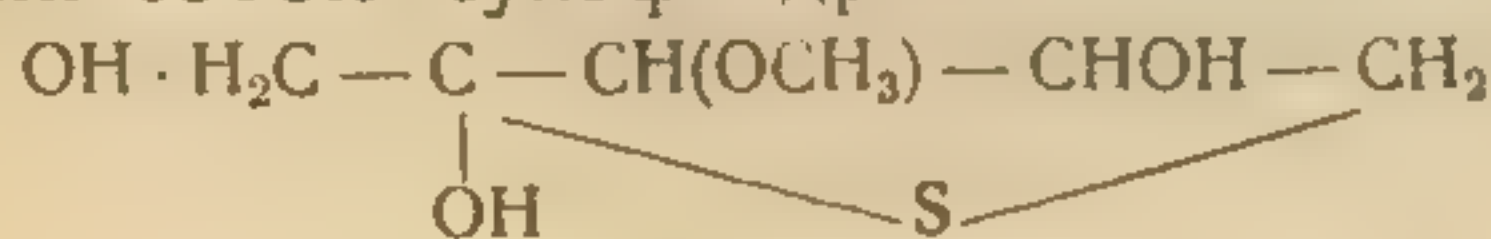
¹⁾ Journ. Biol. Chem.
²⁾ Lieb Ann., 470, 51.
³⁾ J. Pr. Chem., 189.

неидентичный с *l*-рибодезозой,
l-арабодезозой, *d*-ксилодезозой и
d-ликодезозой (Levene и Mori)¹⁾:

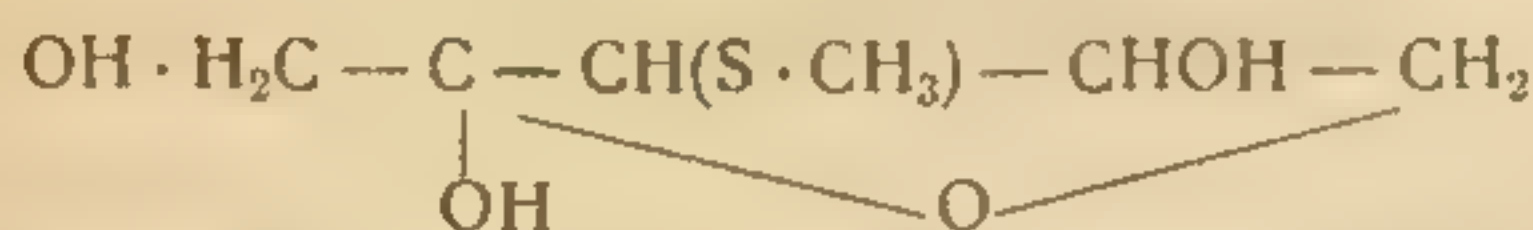


Рибодезозо-нуклеотиды являются весьма лабильными веществами, подобно глюкозидам 2-дезоксиглюцидов; они напоминают γ -глюкозиды и обладают циклическим строением (Bergmann и Breuer)²⁾.

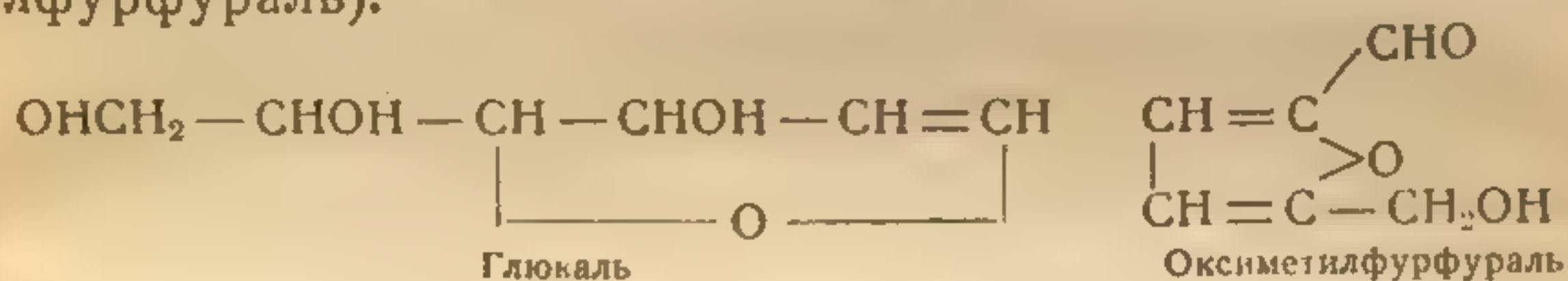
Кроме того в тимонуклеиновой кислоте найден тиоглюцид, представляющий собою сульфгидрометилкетопентозу³⁾:



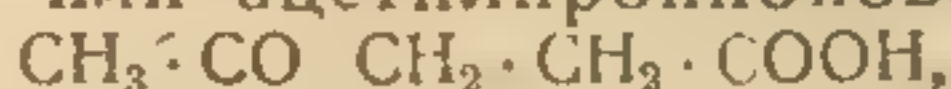
или



Тимонуклеиновая кислота дает также глюкалевые реакции: 1) с серной кислотой образуется летучее соединение, окрашивающее сосновую лучинку в зеленый цвет; 2) с фуксинсернистой кислотой получается красное окрашивание; 3) наблюдается положительная реакция на фурфураль с флороглюцином (оксиметилфурфураль):



Наличие гексоз в нуклеиновых кислотах доказано образованием левулиновой, или ацетилпропионовой кислоты:



возникающей при расщеплении нуклеиновой кислоты с крепкими минеральными кислотами. Глюцидный компонент в нуклеотидах одной и той же нуклеиновой кислоты, которая представляет собой полинуклеотид, может быть очень разнообразным. Так как вопрос о строении глюцидов, входящих в состав нуклеиновых кислот, не имеет повсюду еще достаточного выяснения, то в дальнейшем мы будем условно считать глюцидный компонент за *d*-рибозу.

9. Пурины и пиримидины. Синтез пиримидина. Разделение пуринов и пиримидинов. Нуклеозиды.

Третьим компонентом нуклеотида является органическое основание, либо аминопурин (аденин или гуанин), либо пиримидин (урацил, цитозин или тюрин).

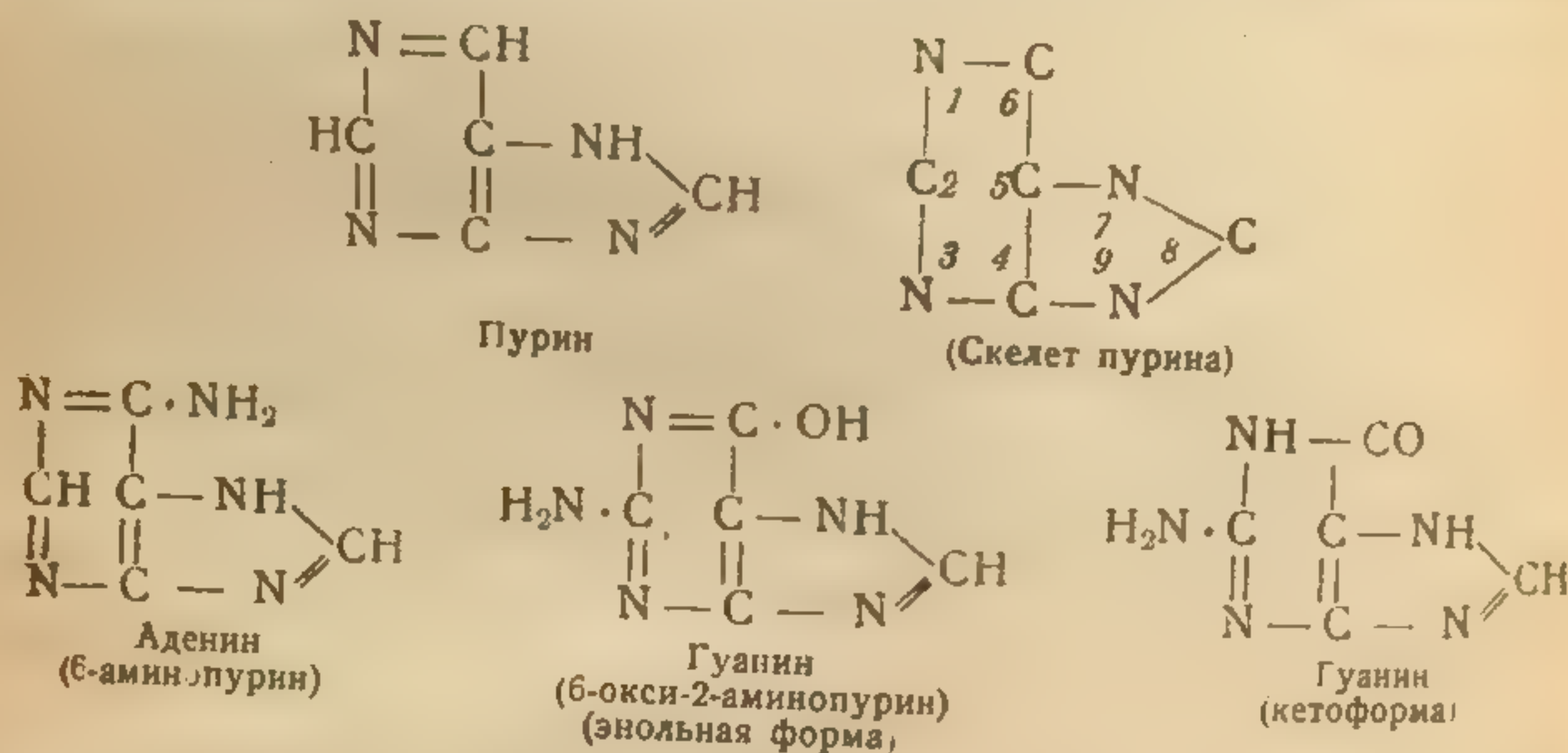
¹⁾ Journ. biol. Chem., **83**, 803 (1928).

²⁾ Lieb Ann., **470**, 51 (1929).

³⁾ J. Pryde. Recent Advances in Biochemistry, стр. 81 (1931).

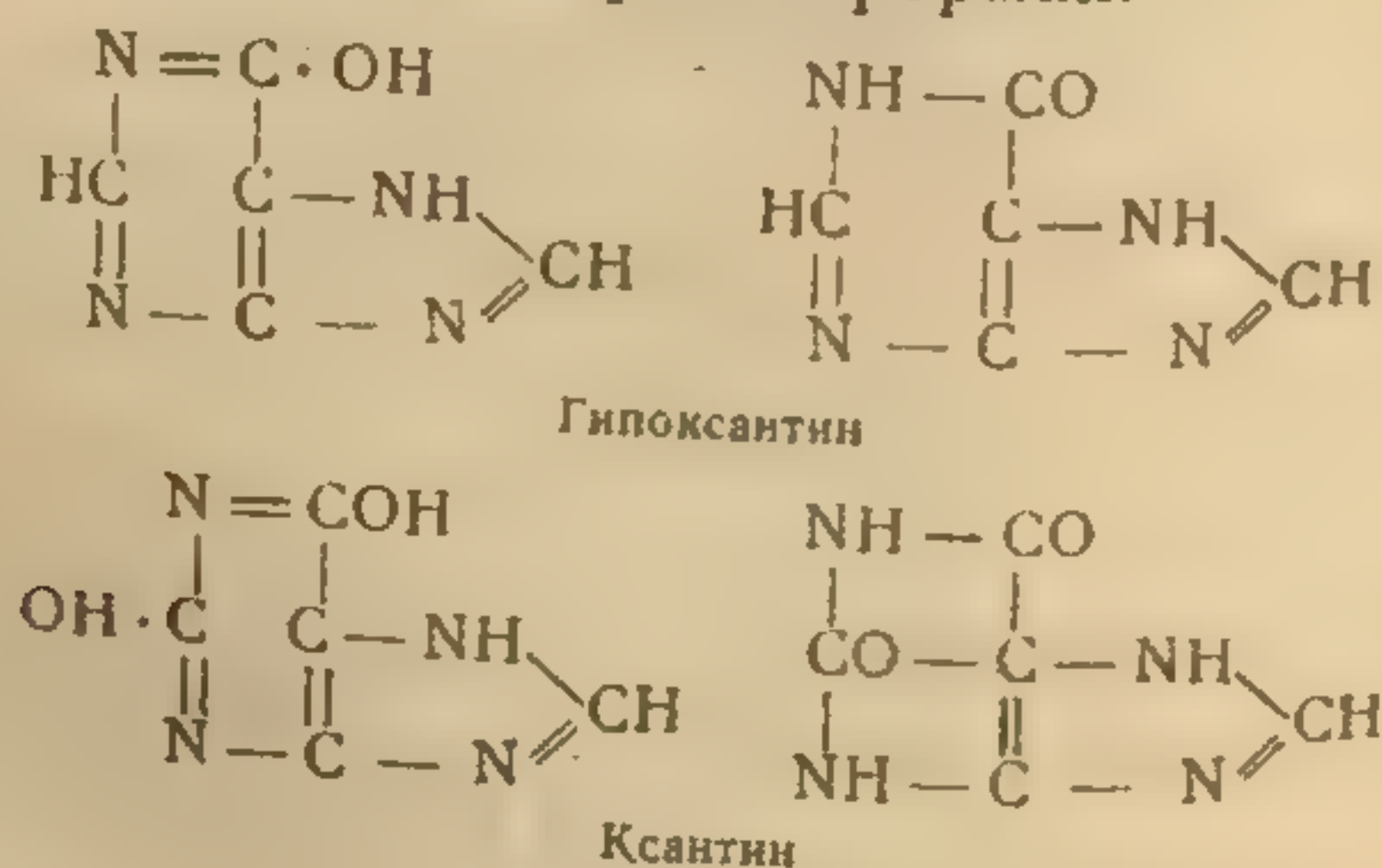
Пурины (ксантин, гипоксантин, аденин и гуанин) постоянно встречаются в почве, как продукты разложения нуклеопротеидов; обнаружены в почвах также нуклеиновые кислоты, пептоны и протеиды. Мочевая кислота в почвах является либо продуктом превращения пуринов, либо продуктом бактериального синтеза. Цитозин, находящийся в почве под влиянием бактерий дезаминируется и переходит в урацил, а метилцитозин переходит в тюрин (Lathrop)¹). Некоторые почвенные микробы превращают гуанин в мочевины и в гуанидин с выделением CO₂. Наряду с мочевиной в почвах обнаружены креатин, циануровая кислота, тетракарбимид. Из аминокислот в почве найдены аланин, лейцин, изолейцин, валин, пролин, тирозин, гистидин, лизин, аргинин, аспарагиновая и глутаминовая (Susuki).

Аминопурины суть производные пурина, имеющие следующее строение:



Аденин²) является 6-аминопурином, гуанин — 2-амино-6-оксипурином³).

Аденин и гуанин способны дезаминироваться и переходить в оксипурины (гипоксантин и ксантин). Гипоксантин является 6-оксипурином, а ксантин 2,6 диоксипурином; оба оксипурина могут встречаться в таутомерных формах.



¹) Journ. of the Franklin Institute, 183, 169 (1917).

²) Указание Guha и Chakr-vort о превращении аденинсульфата в витамин B₁ после облучения ультрафиолетовым светом не подтверждается. F. Schultz и F. Laquer. Zeit. physiol. Chem. 290, 158 (1933).

³) Определение гуанина в тканях см. Schmidt и Engel. Arch. path. Anal. 80, 529 (1931); Grynberg Blochem. Zeit., 253, 143 (1932)

Желтый пигмент так называемый ксантин. Wieland

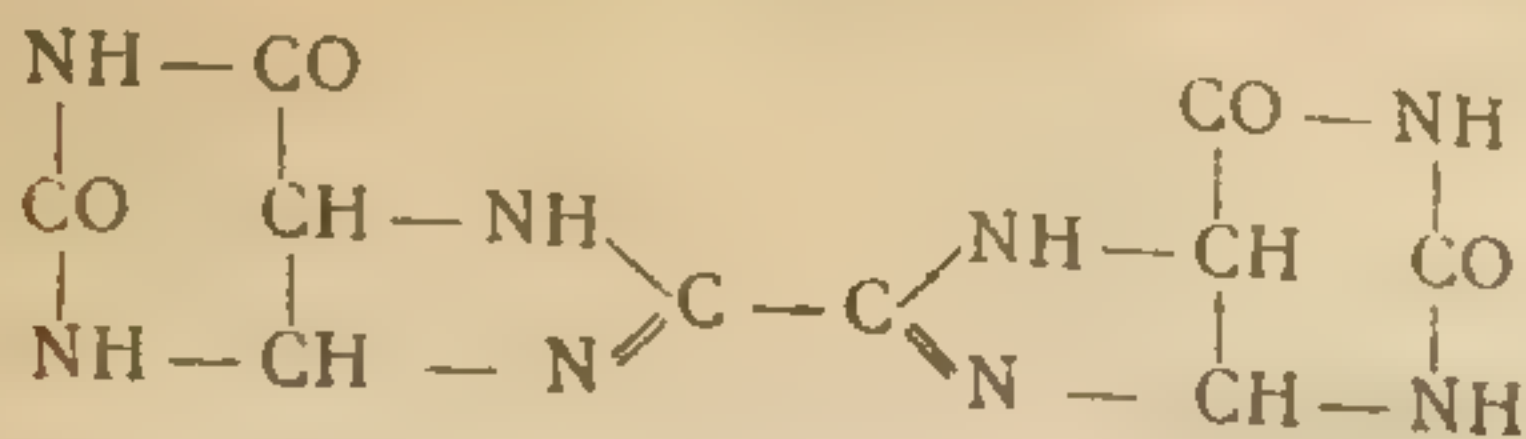
Ксантин при окислении мочевины

При окислении перманганата об урксановая кислота

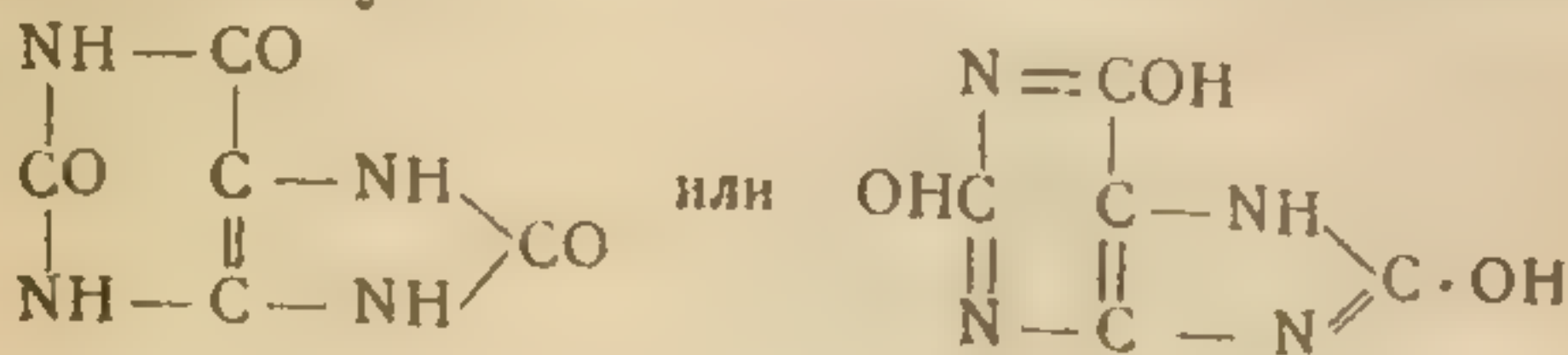
При дальнейшем превращении в аллантоин и с превращений

W. Schule A. Fosse, A. Prédérique

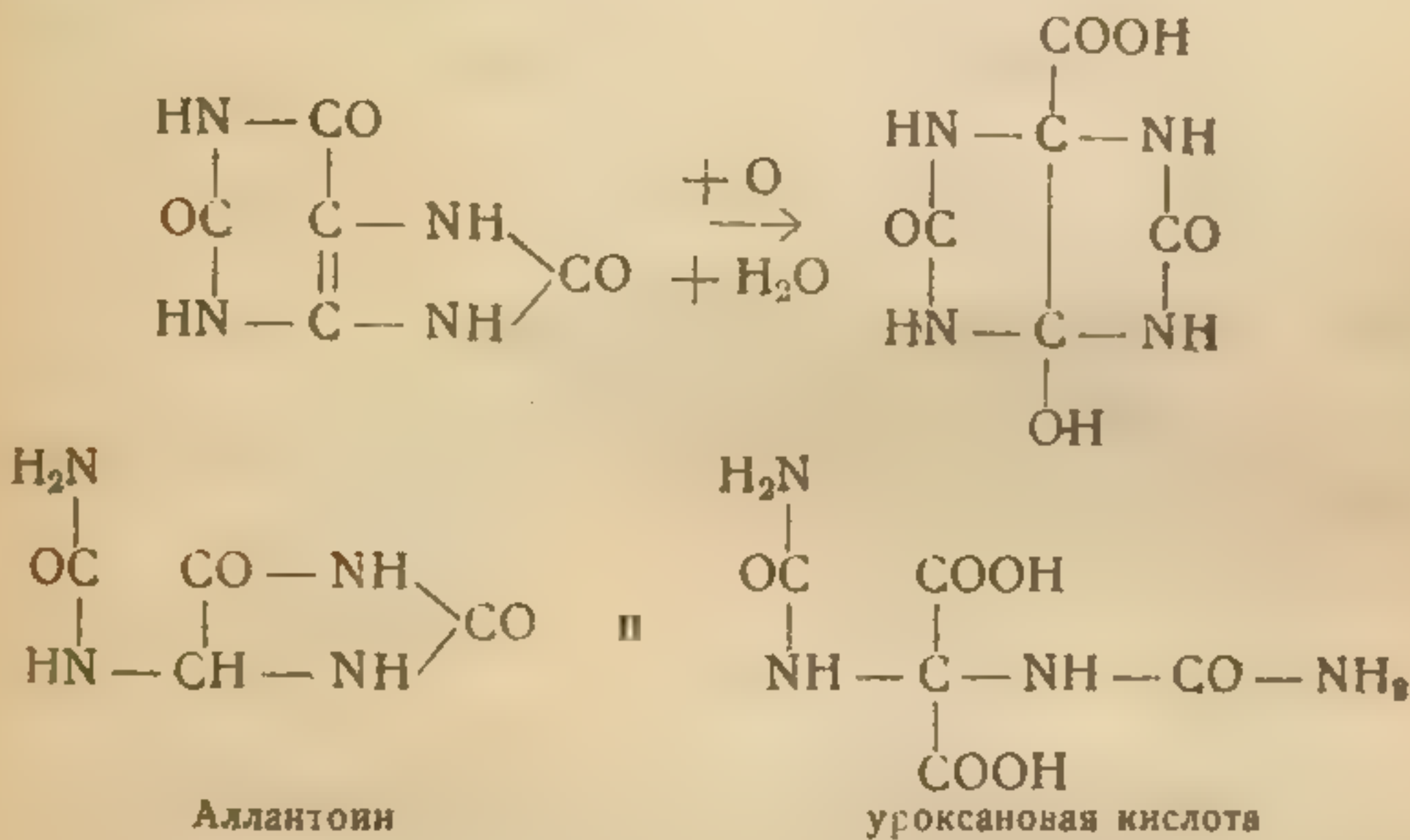
Желтый пигмент из крыльев бабочки *Gonepteryx rhamsei*, так называемый ксантоптерин, представляет собой дериват диксантина. Wieland добыл его в количестве 7,4 г из 500 экземпляров.



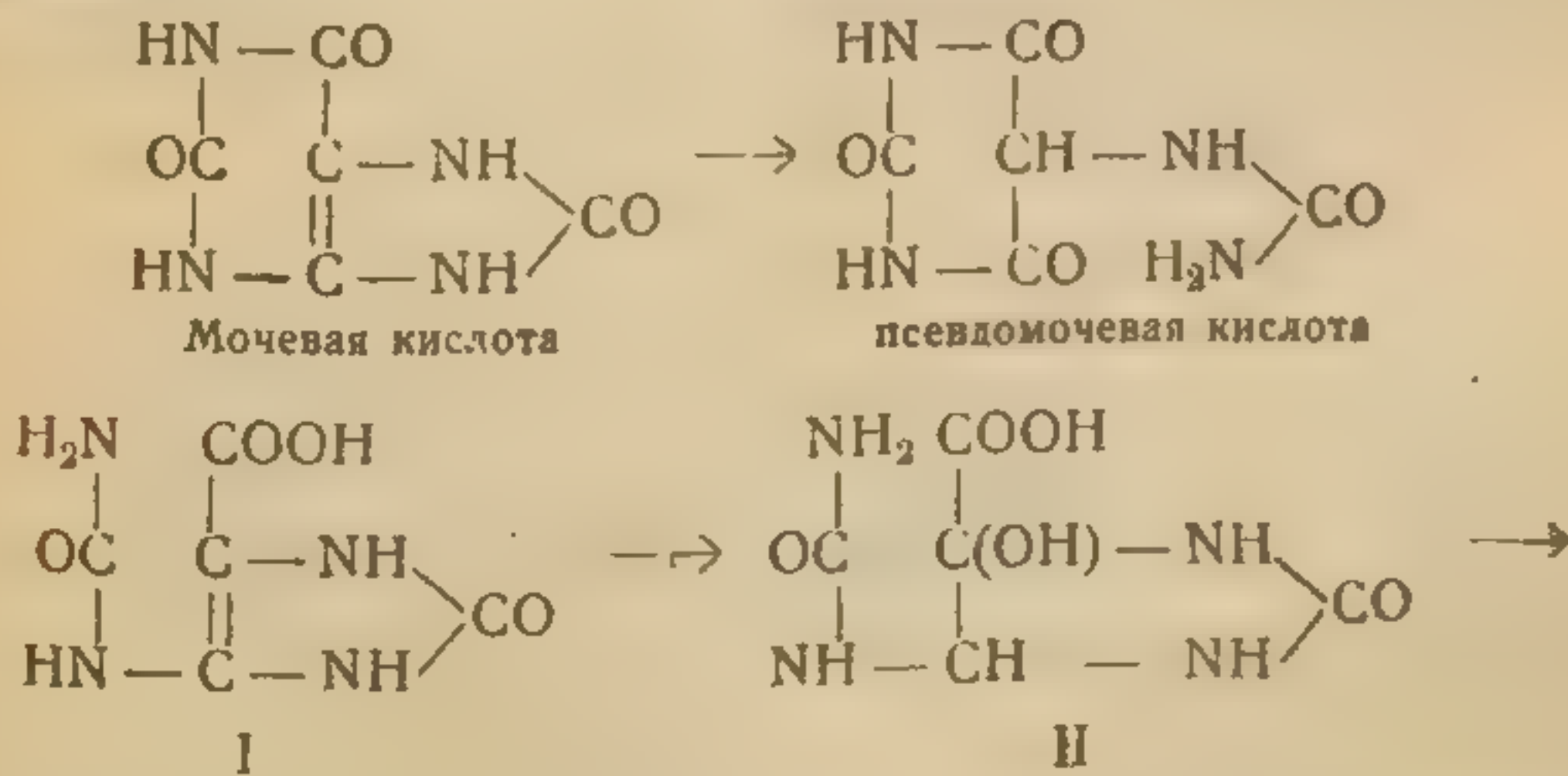
Ксантин при окислении переходит в 2.6.8-три-оксипурин или мочевую кислоту:



При окислении мочевой кислоты посредством щелочного перманганата образуется оксиацетилендиуреинкарбоновая, или уруксановая кислота ¹⁾.



При дальнейшем окислении мочевая кислота переходит в аллантоин и аллантоиновую кислоту через следующие стадии превращений ²⁾:



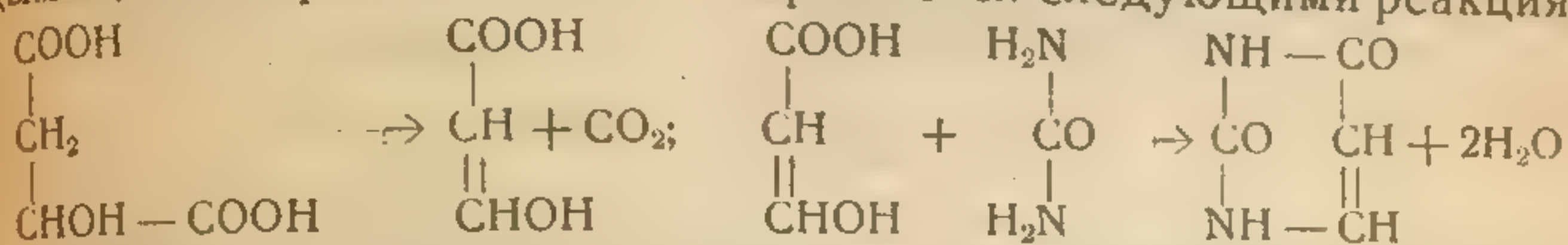
¹⁾ W. Schuler и W. Reindel. Zeit. physiol. Chem., 208, 248 (1922).

²⁾ A. Fosse, A. Brunel, P. de Graeve. Comp. rend. Ac. Sc., 190, 79 (1930); Fréderique. Comp. rend. Ac. Sc., 191, 949 (1930).

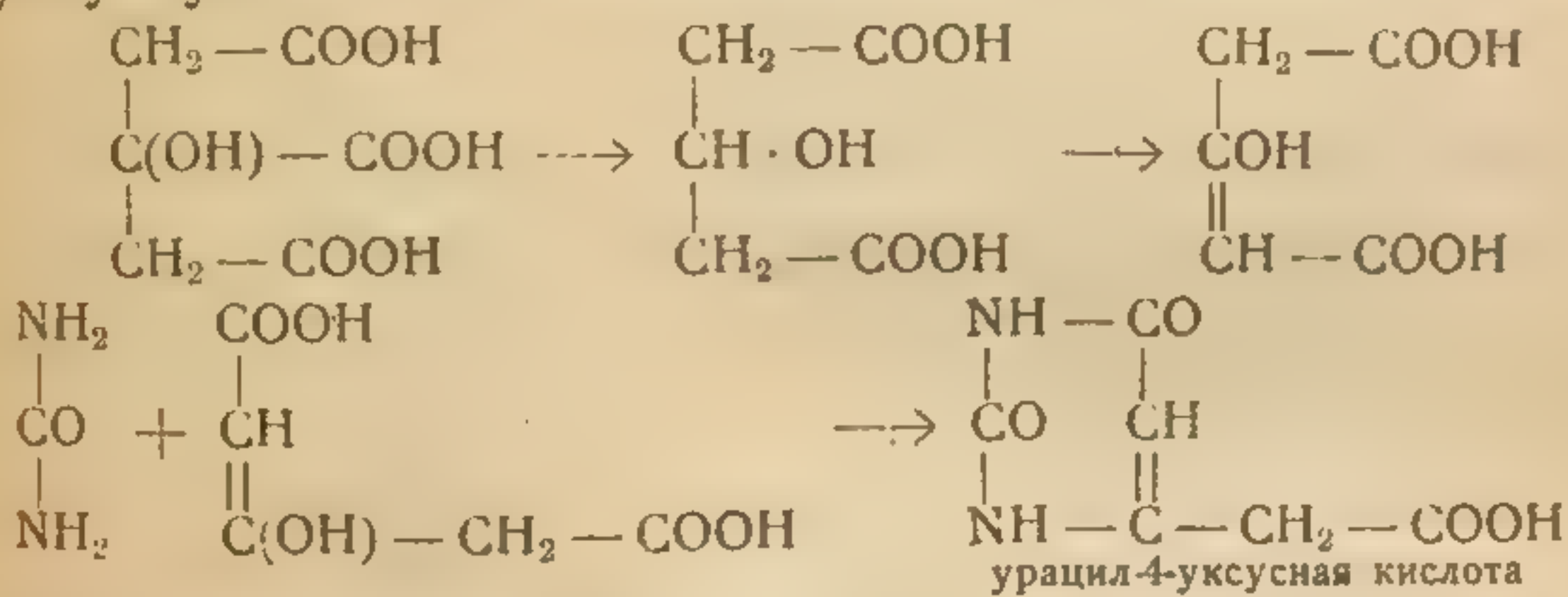
В семенах *Faba vulgaris* и *Trifolium sativum* и многих других обнаружена мочевая кислота в количествах до 0,230 г на 1 кг. Источником ее происхождения является аллантоиновая кислота, которая легко распадается на мочевины и глиоксиловую кислоту. С другой стороны, мочевины и аммиак в растениях образуются из аргинина; мочевина под влиянием уреазы распадается на аммиак и CO_2 (R. Fosse, P. de Graeven и P. Thomas)¹⁾. Кровососущее насекомое *Rhodnius prolixus* секретирует свободную мочевую кислоту, как главнейший продукт азотистого обмена (Wigglesworth).

Синтезы пиримидинов.

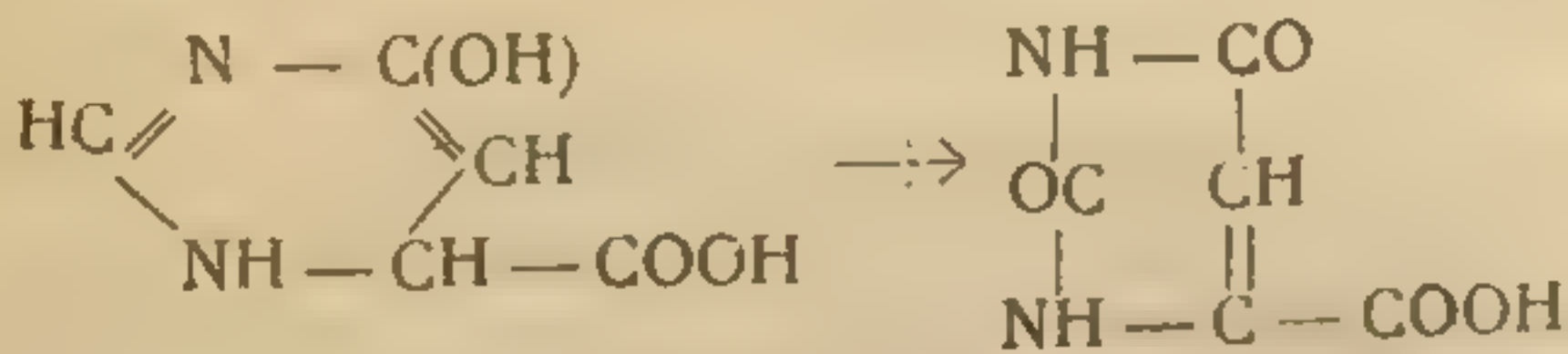
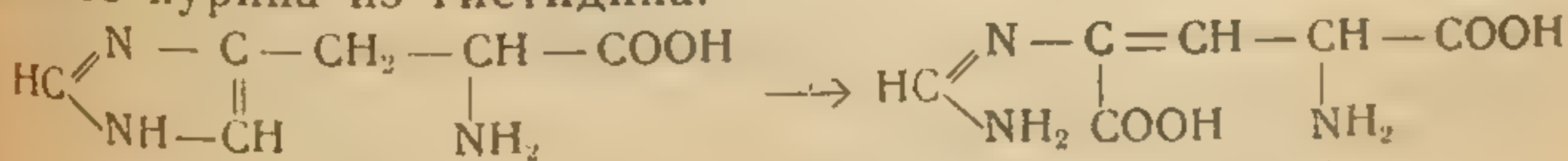
1. Синтез урацила по Davidson и Baudisch'y²⁾ состоит во взаимодействии яблочной кислоты и мочевины в присутствии дымящейся серной кислоты и выражается следующими реакциями:



2. Лимонная кислота в присутствии дымящейся серной кислоты превращается в ацетондикарбоксилую кислоту, и затем в урацил-4-уксусную:



3. Оротовая кислота является промежуточным продуктом при синтезе пурина из гистидина:



Оротовая кислота, открытая Biscaro и Belloni³⁾ в молочной сыворотке, представляет собою пиримидиновое производное (Johnson и Caldwell)⁴⁾.

Процесс совершается аналогично превращению триптофана в кинуреновую кислоту (см. гл. VI).

4. Биологически наблюдаемое при голодании⁵⁾ превращение белковых веществ мышцы лосося в нуклеиновые кислоты

¹⁾ Compt. rend. Ac. Sc., **195**, 1198 (1932).

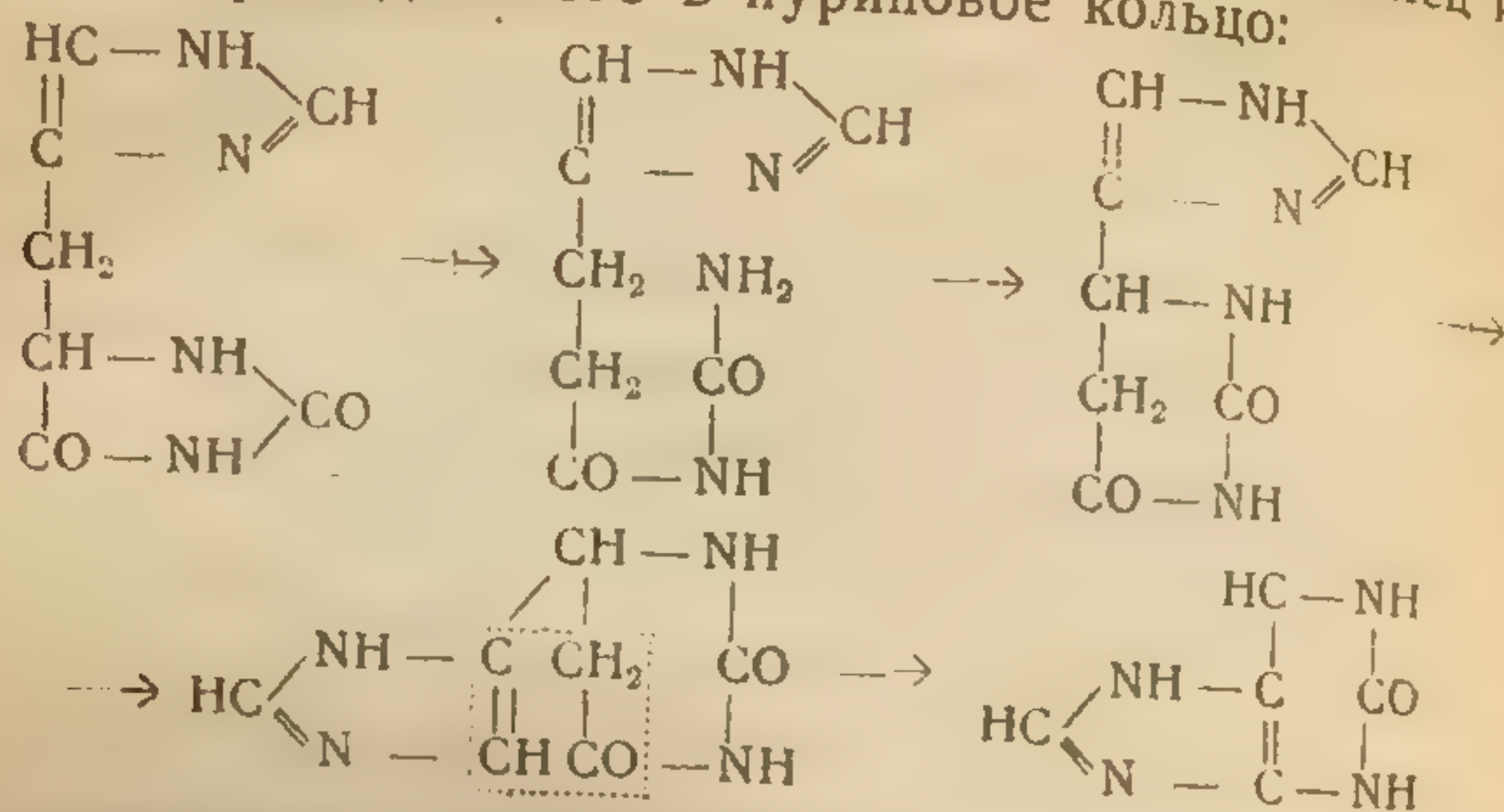
²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc., **48**, 2379 (1926); **54**, 2077 (1932).

³⁾ Biochem. Zeitschr. **89**, 279 (1918).

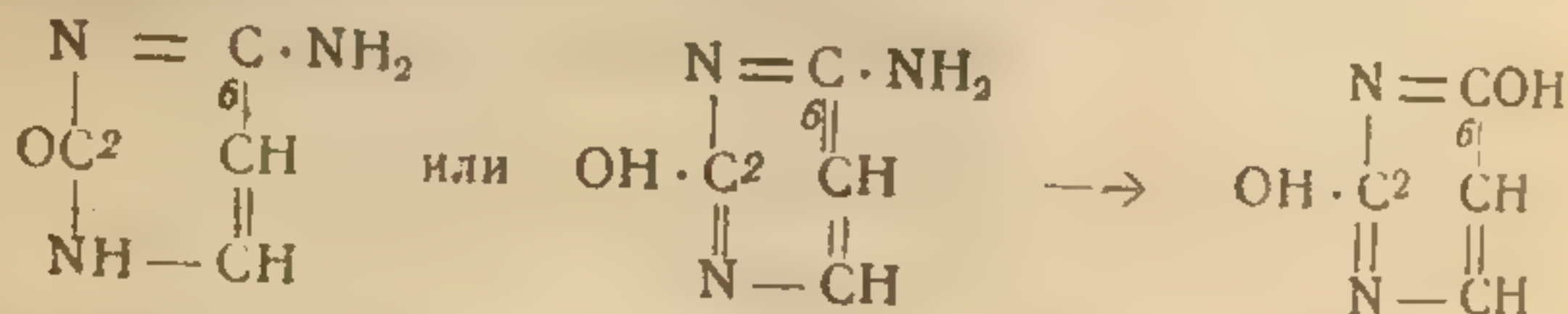
⁴⁾ Chem. Centralbl. **1**, 1189 (1926); **1**, 63 (1905).

⁵⁾ A. Lipschütz. Zur allgemeinen Physiologie des Hungers, 1915.

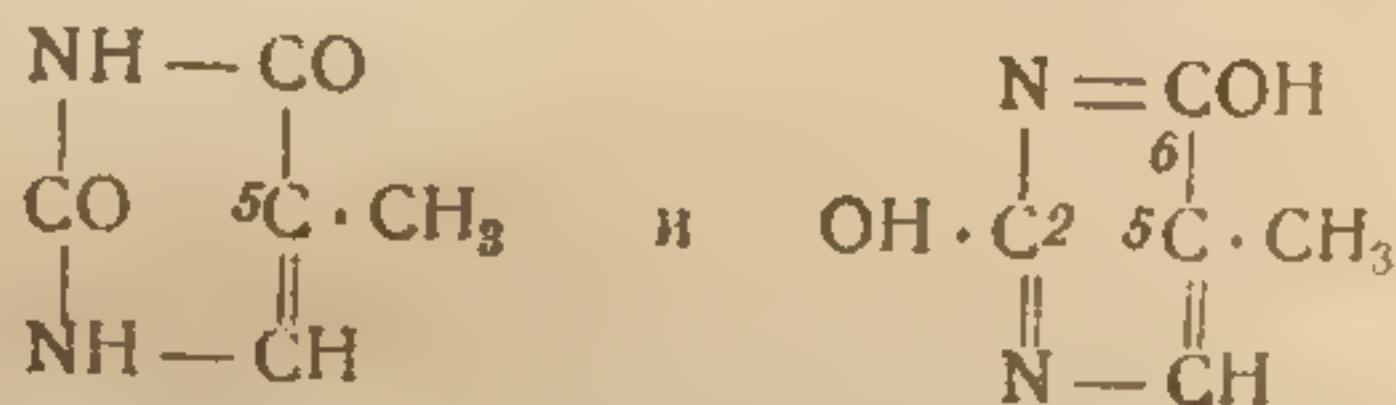
спермы (Miescher) может быть разъяснено следующими химическими преобразованиями: превращение аргинина в гистидин, образование гидантоина гистидина, преобразование гидантоинового кольца в пиримидиновое и, наконец, спайка колец имидазового и пиримидинового в пуриновое кольцо:

$$\text{HC}=\text{NH} \quad \text{CH}=\text{NH}$$


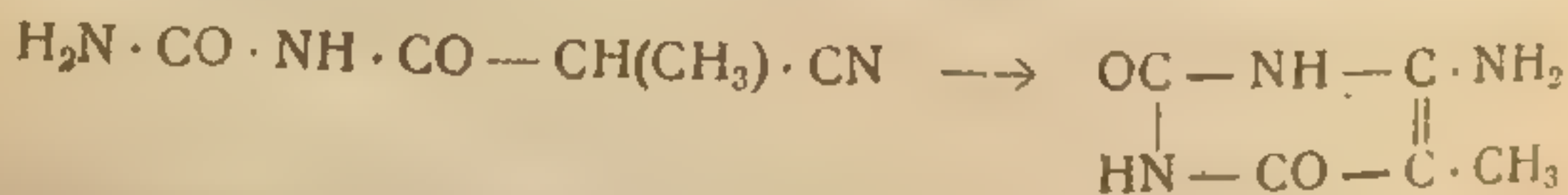
5. Цитозин является 6-амино-2-оксипиримидином и окисляется в 2,6-диоксипиримидин:



6. Тюмин представляет собою 5-метилурацил или 5-метил-2-6-диоксипиримидин.



Синтез тьюмина. Цианацетилмочевина перегруппировывается в 4-аминоурацил; метилцианацетилмочевина превращается в аминодериват тьюмина:

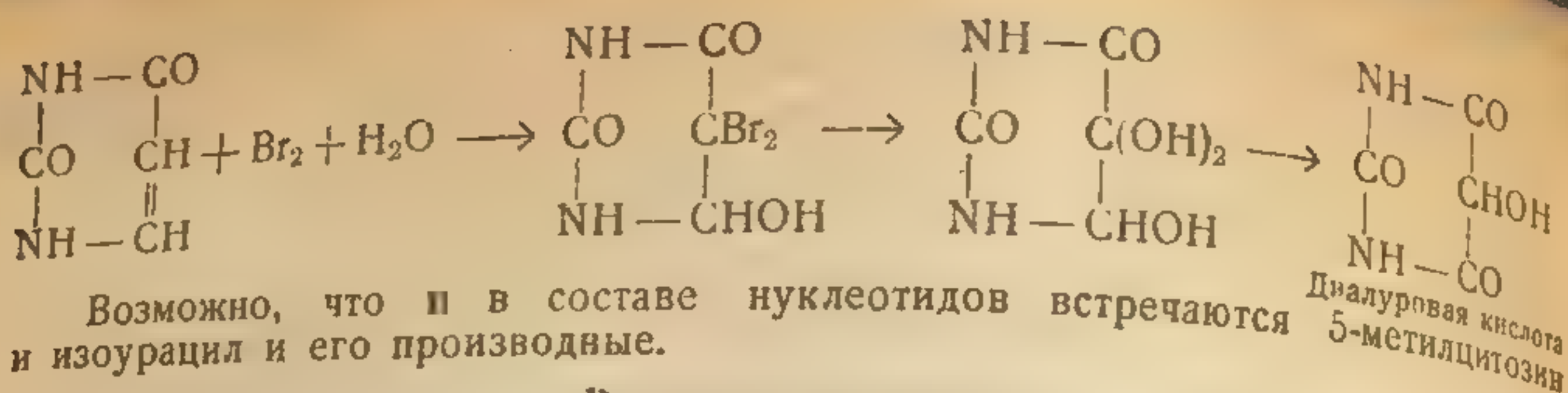


Цианацетилмочевина при гидрировании в присутствии платины дает урацил (Rupe). Метилцианацетилмочевина при гидрировании превращается в тюрин (W. Bergmann и T. Johnson)¹⁾.

7. Гидроурацил и диоксопиперазин суть изомеры, при чем первый представляет собою метадиазин, а второй парадиазин:

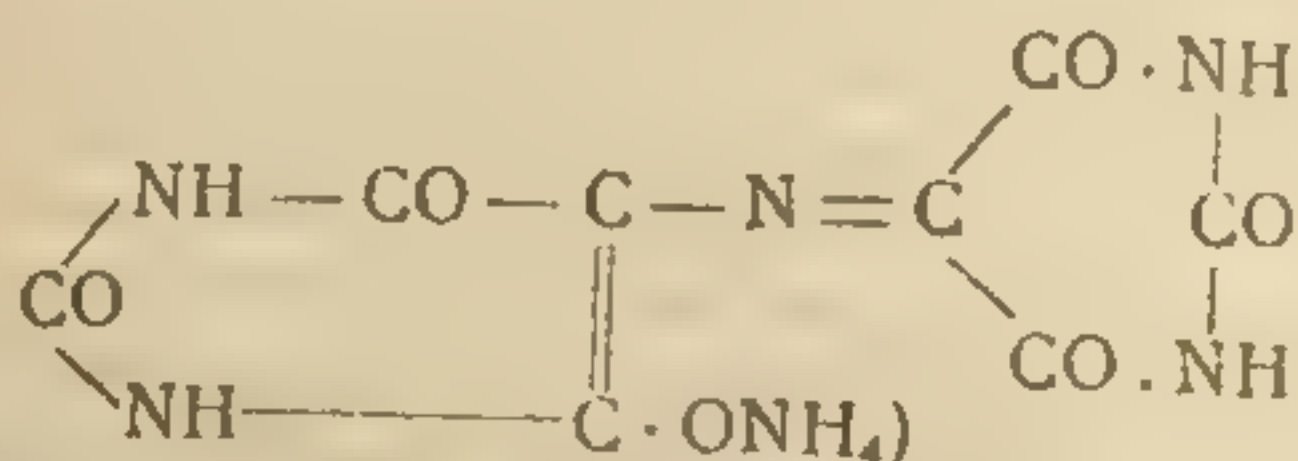
Метадназин 1.3

Парадмазин 1.4



Реакции на пурины.

1) Мурексидная реакция (Weidel). Кипячение пробы с хлорной водой или с HCl в присутствии хлората калия, затем выпаривание досуха дает желтый остаток, который по смачивании аммиаком и нагревании превращается в пурпурно-красное вещество — мурексид, или аммонийную соль пурпуровой кислоты:



2) ксантиновая реакция (E. Fischer) является той же мурексидной реакцией, но с применением азотной кислоты в качестве окислителя;

3) диазореакция (Burian) состоит в красном окрашивании щелочного раствора по прибавлении диазобензолсульфокислоты;

4) реакция Косселя; нагревание пробы с цинком и HCl вызывает пурпурное окрашивание; после подщелачивания раствор становится бесцветным, но снова окрашивается при действии кислорода воздуха в буро-красный цвет.

Отношение отдельных пуринов к различным реакциям дано в следующей таблице:

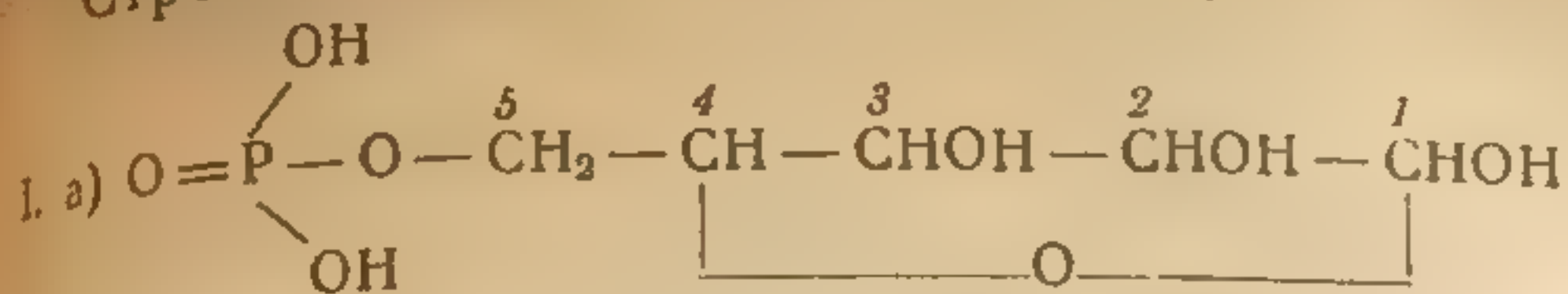
ТАБЛИЦА 38.
Качественное опознавание пуринов.

Реакции	Аденин	Гуанин	Гипоксантин	Ксантин
Мурексидная	0	+	0	+
Ксантиновая	0	+	0	+
Диазовая	0	+	0	+
Косселя	+	0	+	+
Растворимость в кипящей воде	раств.	нераств.	раств.	раств.
Растворимость в аммиаке	раств.	нераств.	раств.	раств.
Осаждение метафосфорной кислотой	+	+	0	0
Осаждение пикриновой кислотой	(раств. в избытке)	(нераств. в избытке)		
	+	+	0	0

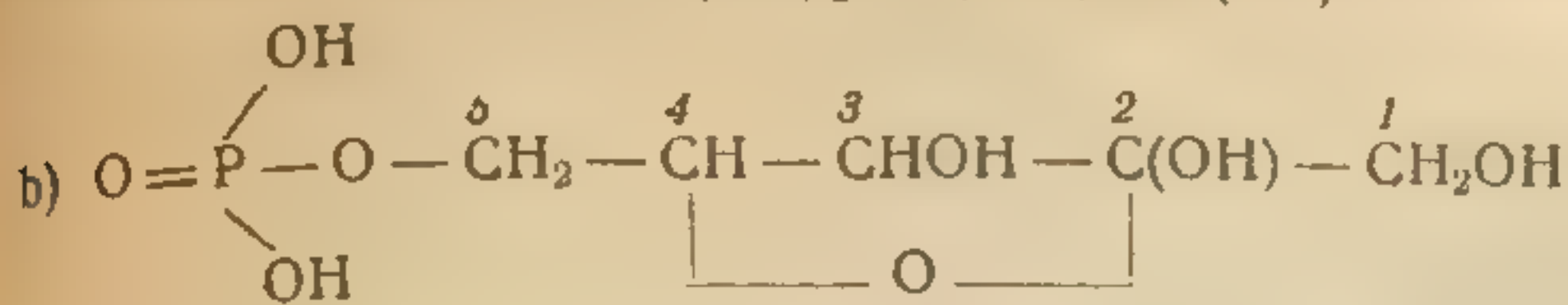
Нуклеозиды.

Глюцид занимает центральное положение в молекуле нуклеотида и находится в сцеплении с одной стороны, с ортофосфорной кислотой, а с другой стороны, с пурином или пиримидином. При частичном расщеплении нуклеотида, отходят либо пурин или пиримидин, либо фосфорная кислота; остаются производные глюцида или так называемые нуклеозиды; при этом получают три рода нуклеозидов: I. Фосфозиды: рибозофосфорная кислота, или фосфоглюкозид, и т. п. II. Пуринозиды или пуринопентозиды: рибозопурины (аденозин, гуанозин, гипоксантизин, ксантозин). III. Пиримидинозиды или пиримидинопентозиды или рибозопиримидины (уридин, цитидин, тьюмидин).

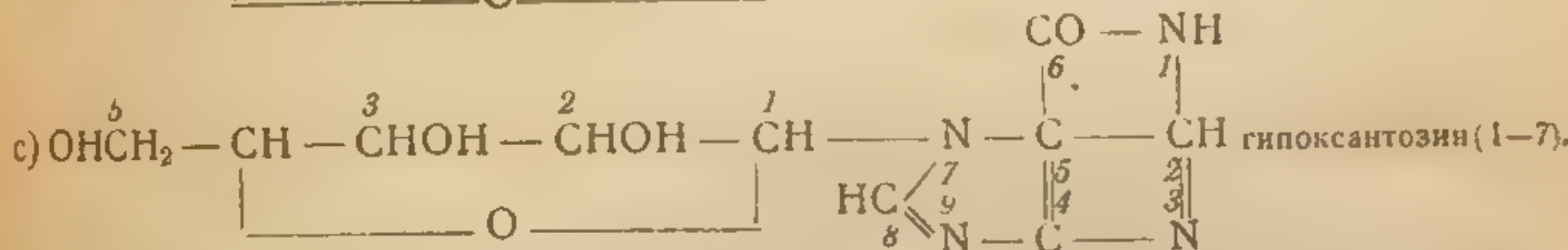
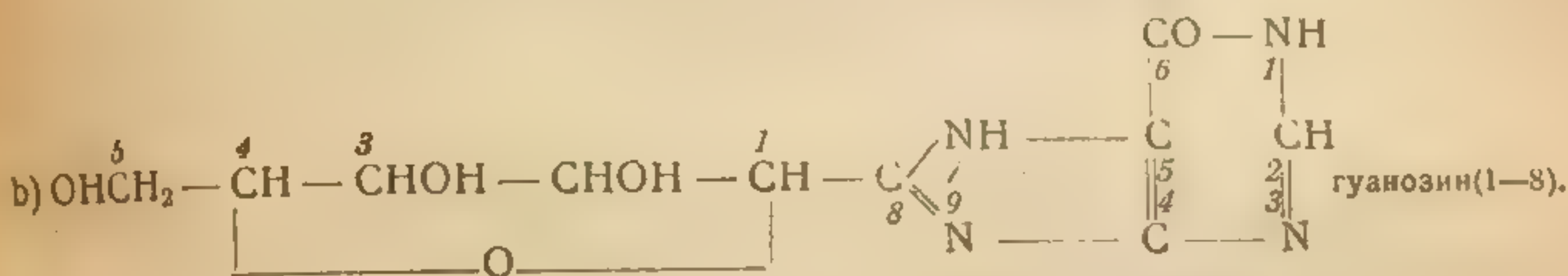
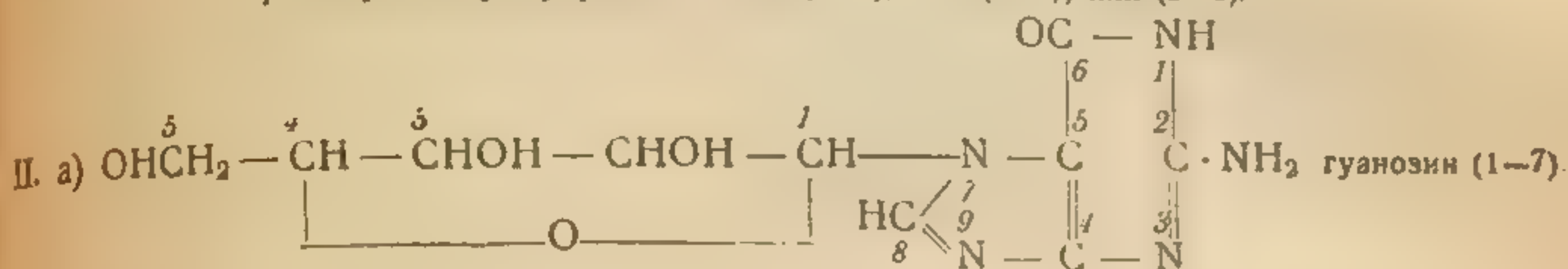
Строение этих нуклеозидов следующее:



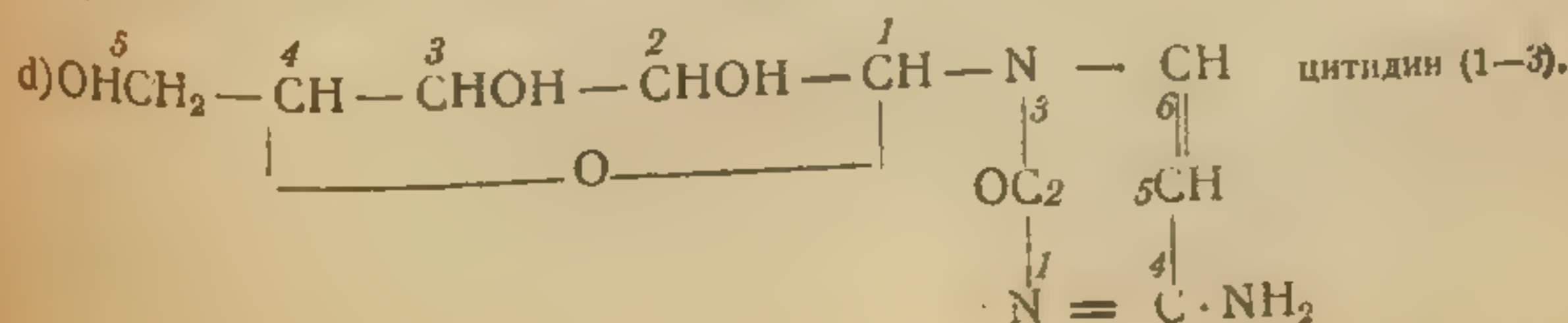
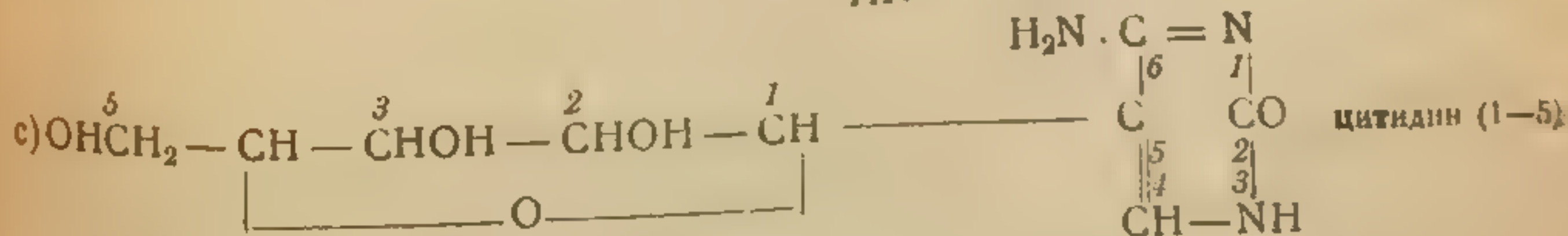
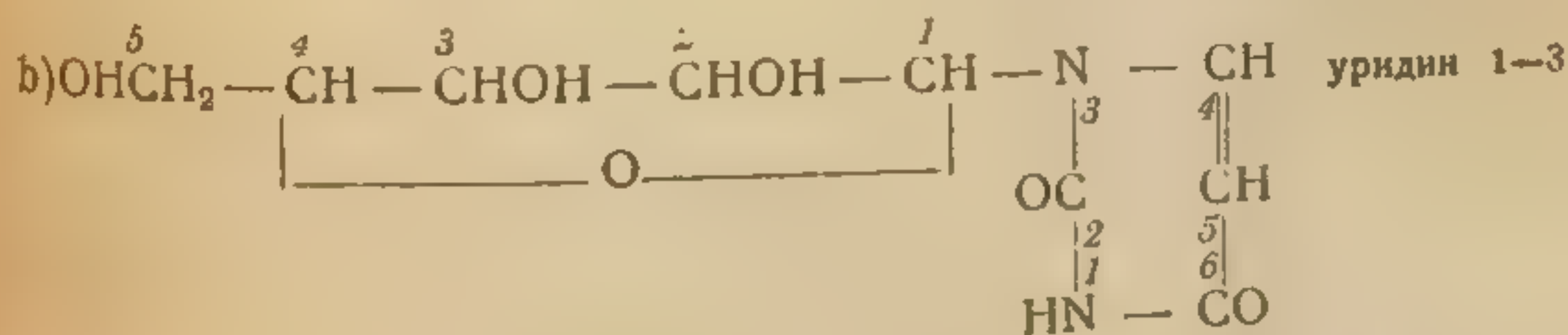
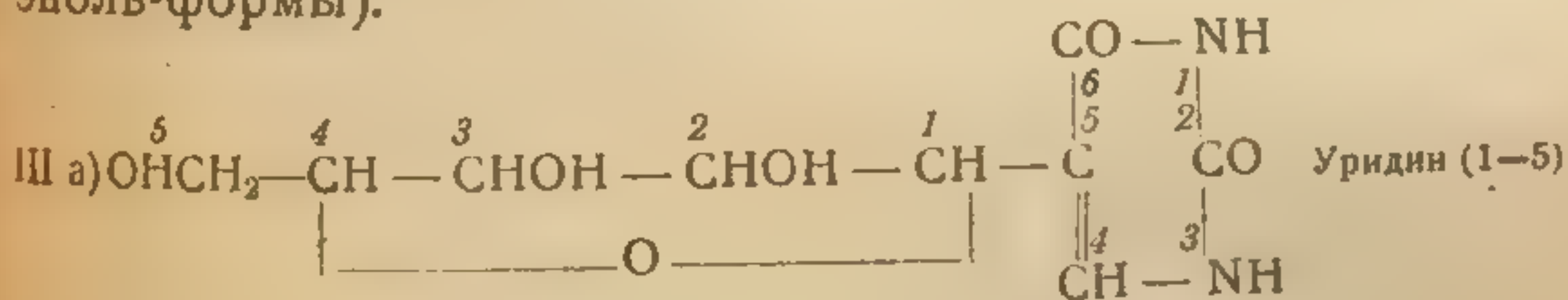
d-рибозофосфорная кислота (1-4); возможно однако перемещение лактидной связи в положении (1-2), или (1-3), или (1-5).



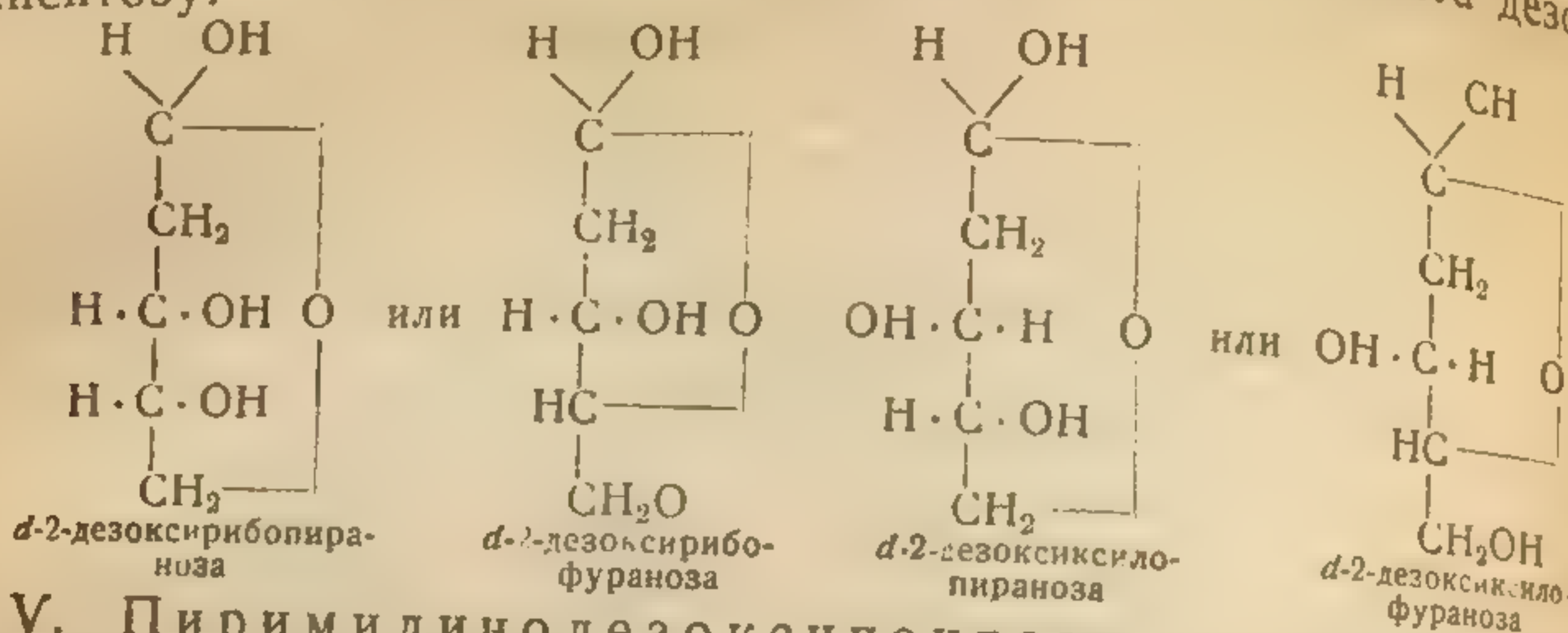
p-кеторибозофосфорная кислота (2-4), или (2-3), или (2-5).



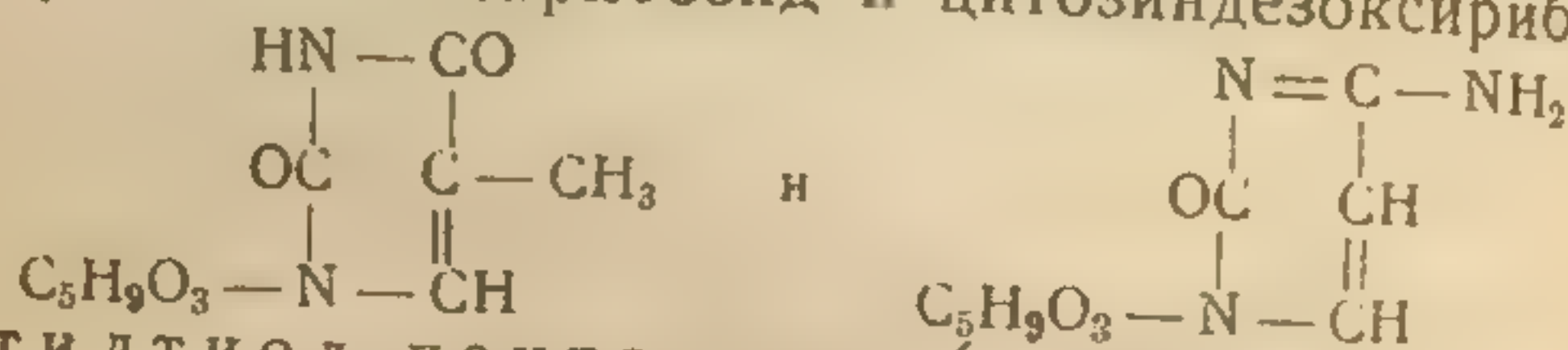
Аналогичные нуклеозиды (1-7) и (1-8) могут быть получены с аденином (аденозин) и с ксантином (ксантозин): Пуриновые компоненты могут встречаться в двух формах (кето и энволь-формы).



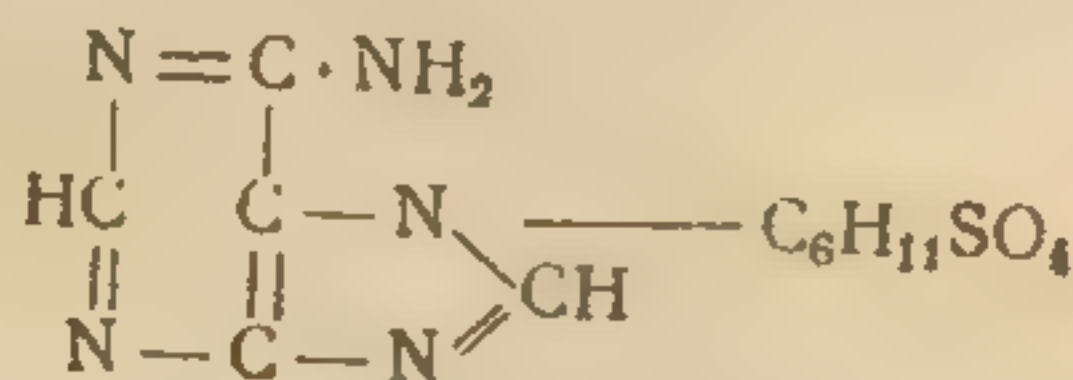
IV. Пуринодезоксипентозиды или пуринодезозиды (гуанин и гипоксантиндезоксинуклеозиды из тьюмонуклеиновой кислоты), содержащие в качестве глицидного компонента дезоксипентозу:



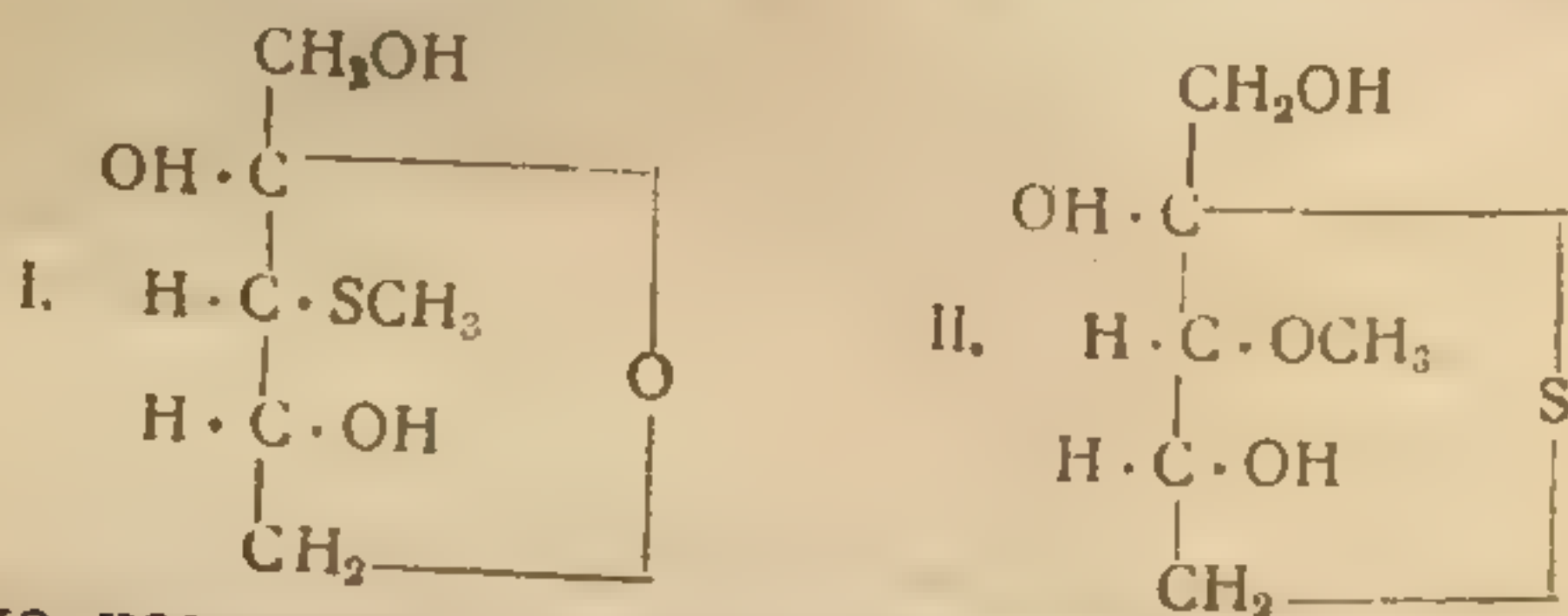
V. Пиримидинодезоксипентозиды или пиримидинодезозиды (тюриндезоксирибозид и цитозиндезоксирибозид):



VI. Метилтиол-пентозиды (пуриновые и пиримидиновые):



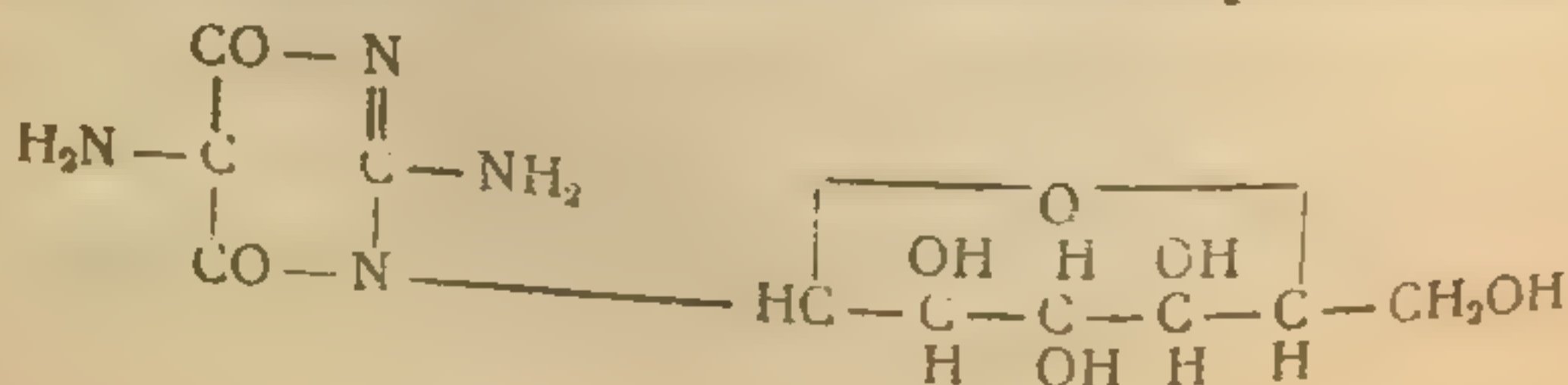
Аденинметилтиолрибозид был выделен из дрожжевого препарата зимина. Находящийся в нем глицид может иметь строение метилтиолкеторибофуранозы или метоксикеториботиолфуранозы.



Возможно нахождение и других форм, отличающихся по конфигурации, соответствующих альдорибозе и кеторибозе, альдоксиллозе или кетоксиллозе пиранозного типа,—а также дезозопиранозы и дезозофуранозы, содержащих серу.

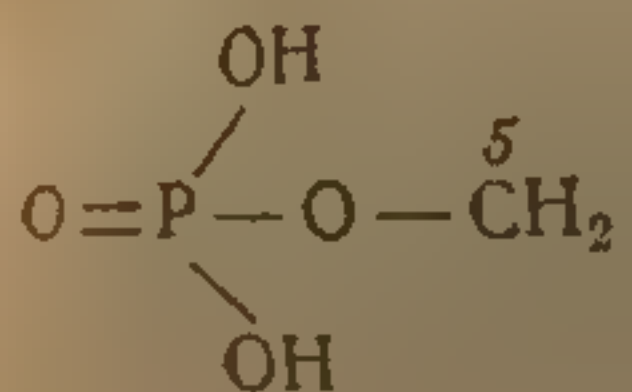
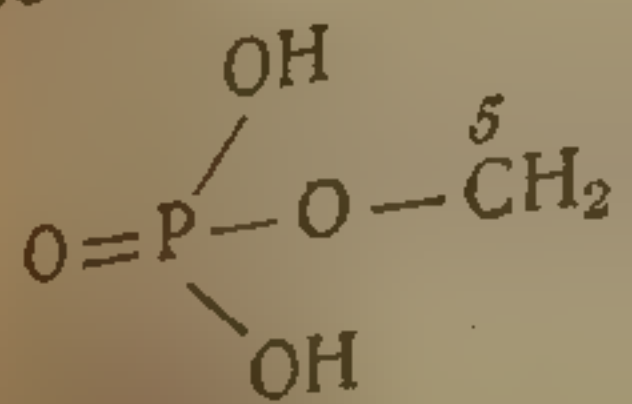
VII. Нуклеогексозиды (пиримидинозиды и пуринозиды) еще мало изучены и, вероятно, могут иметь альдозные и кетозные конфигурации, а также пиранозные и фуранозные формы.

Видин является, повидимому, диаминопиримидиногликопиранозидом:



2-окси-6-аминопурин
ментах Croton Tiglid
стоит из *d*-рибозы

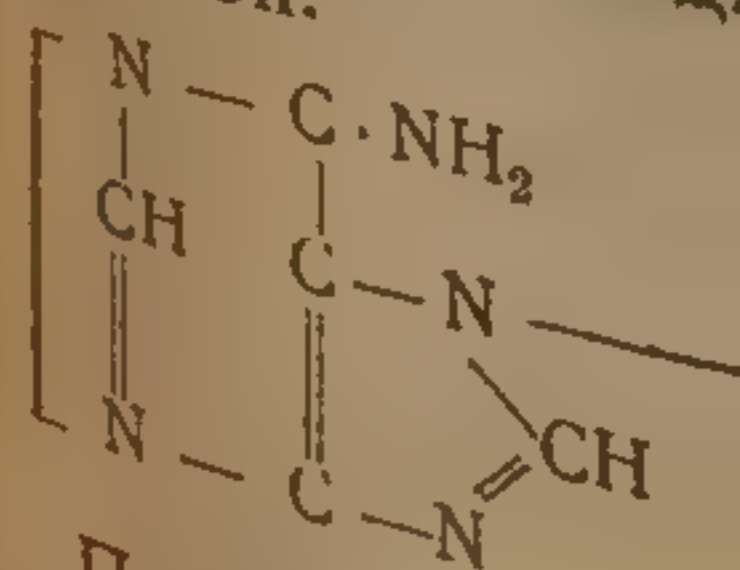
В мясном экстракте
фосфорной кислоты
было названо инозитом
строение:



В мышцах находится в дрожжах—дрожжи (Parnas).

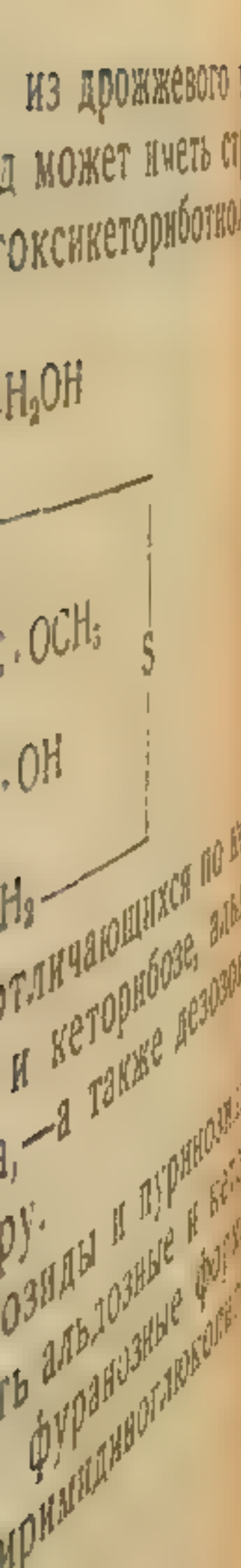
Другой мононуклеотид, содержащий железо и состоит из этого так называемого железа встречается также у некоторых животных.

При извлечении Fiske и Subagow выделенный собою соединенной кислотой:

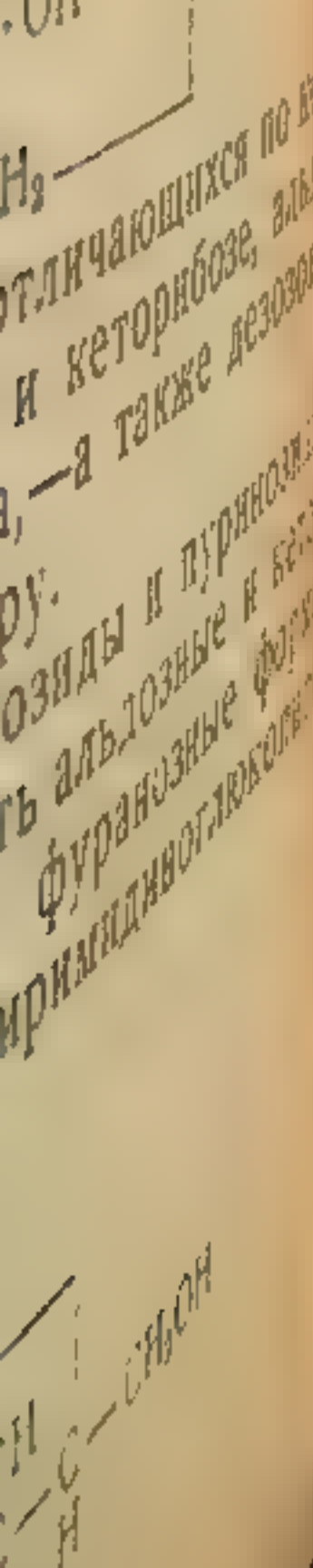
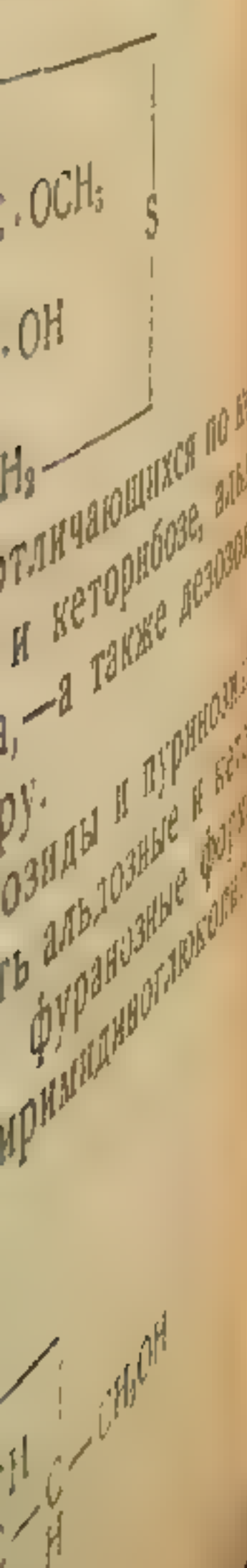
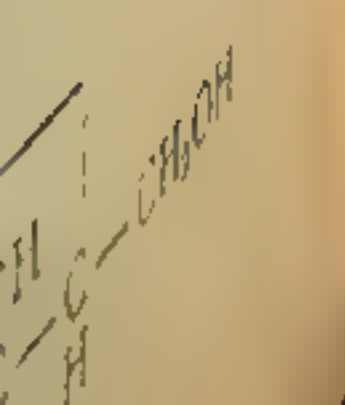


Пиронуклеотид мышечной ткани; инозиновая кислота продукты разложения

¹⁾ Biochem. Zeit., 233
20 Садиков. Курс биологии

$$\begin{array}{c} \text{OC} \quad \text{CH} \\ | \quad \quad | \\ -\text{N}-\text{CH} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} - \text{H} - \text{OH} \end{array}$$

H_2OH
 OCH_3
 OH
 H_2
 отличающихся по к
 и кеторибозе, аль
 —а также дезокси
 ру.
 озида и пурино
 альдозные в кет
 фуранозные форм
 имидинонуклеоти


$$\begin{array}{c} \text{—N—} \\ | \\ \text{—C—} \\ | \\ \text{—N—} \end{array} \text{—Si—OH}$$
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} - \text{C} - \text{OH} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} - \text{H} - \text{OH} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} - \text{H} - \text{OH} \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} - \text{H} - \text{OH} \end{array}$$

Нуклеозиды подобно свободным пуринам способны испытывать окислительное дезаминирование:

Аденин (6-аминопурин) окисляется в гипоксантин (6-оксипурин).
 Гуанин (2-амино 6-оксипурин) окисляется в ксантин (2-окси 6-оксипурин).
 Цитозин окисляется в урацил.
 Аденозин окисляется в гипоксантин (дезаминирование аденина).
 Гуанозин окисляется в ксантин (дезаминирование гуанина).
 Цитидин окисляется в уридин (дезаминирование цитозина).

Окислительное дезаминирование аминопуринов, вероятно, может иметь место в самих нуклеотидах.

Строение нуклеиновых кислот.

Нуклеиновые кислоты представляют собою сочетание многих нуклеотидов; по большей части это тетра-нуклеотиды.

1. Гуанилнуклеиновая кислота построена из тетра-нуклеотида и гуаниловой кислоты (Feulgen). В нуклеиновых кислотах обычно имеются 2 пурина и 2 пиримидина, при чем отношение фосфора к азоту равно 4 к 15; в гуаниловой кислоте оно равно 1 к 5, в инозиновой кислоте 1 к 4.

2. Тимонуклеиновая кислота, выделенная из тьюмуса (зародышевой вилочковой железы) содержит на 4 глюкоидных компонента 4 пиримидина, а именно 2 тьюмина и 2 цитозина, и не включает в себе пуринов. Натриевая соль α -тимонуклеиновой кислоты дает в 5%-ом водном растворе студень, подобно желатине¹⁾.

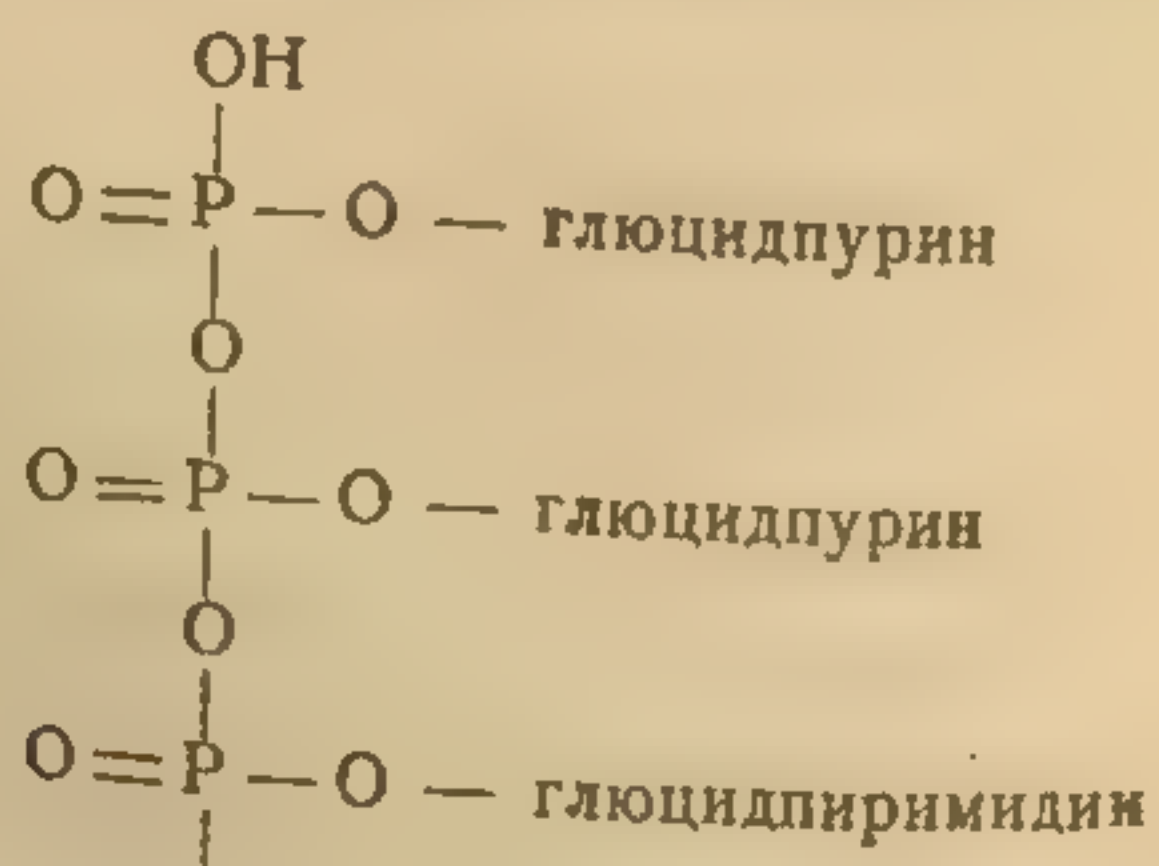
3. Дрожженуклеиновая кислота состоит из 7 нуклеотидов, 4 пуриновых и 3 пиримидиновых (гуанин, аденин, цитозин, урацил, аденин, гуанин, цитозин).

4. Тритиконуклеиновая кислота из пшеничного зародыша представляет тетра-нуклеотид, содержащий рибозу, гуанин, аденин, цитозин и тьюмин.

5. Туберкулиновая кислота является тринуклеотидом, содержащим аденин, тьюмин и цитозин и гексозу.

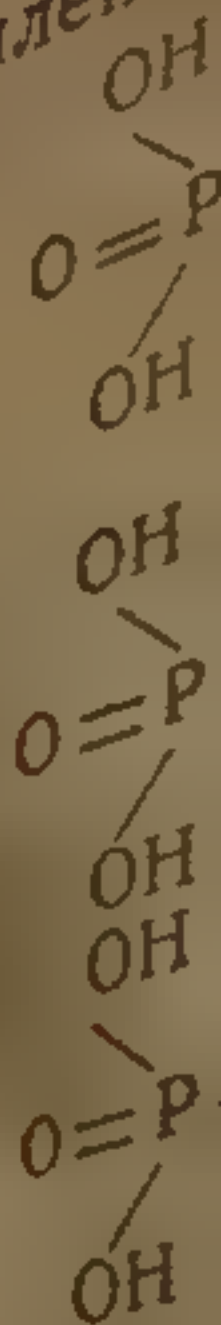
Что касается форм сцепления нуклеотидов между собой, то существует много разновидностей сцепления:

а) Сцепление происходит через посредство фосфорной кислоты, например:

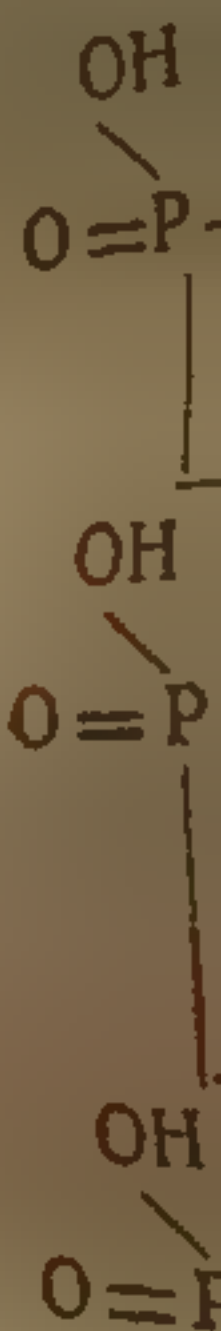


¹⁾ В тимонуклеиновой кислоте находится 75% рибозозагуаниловой кислоты. W. Klein и S. Thannhäuser. Zeit. physiol. Chem., 218, 173 (1933).

b) Сцепление



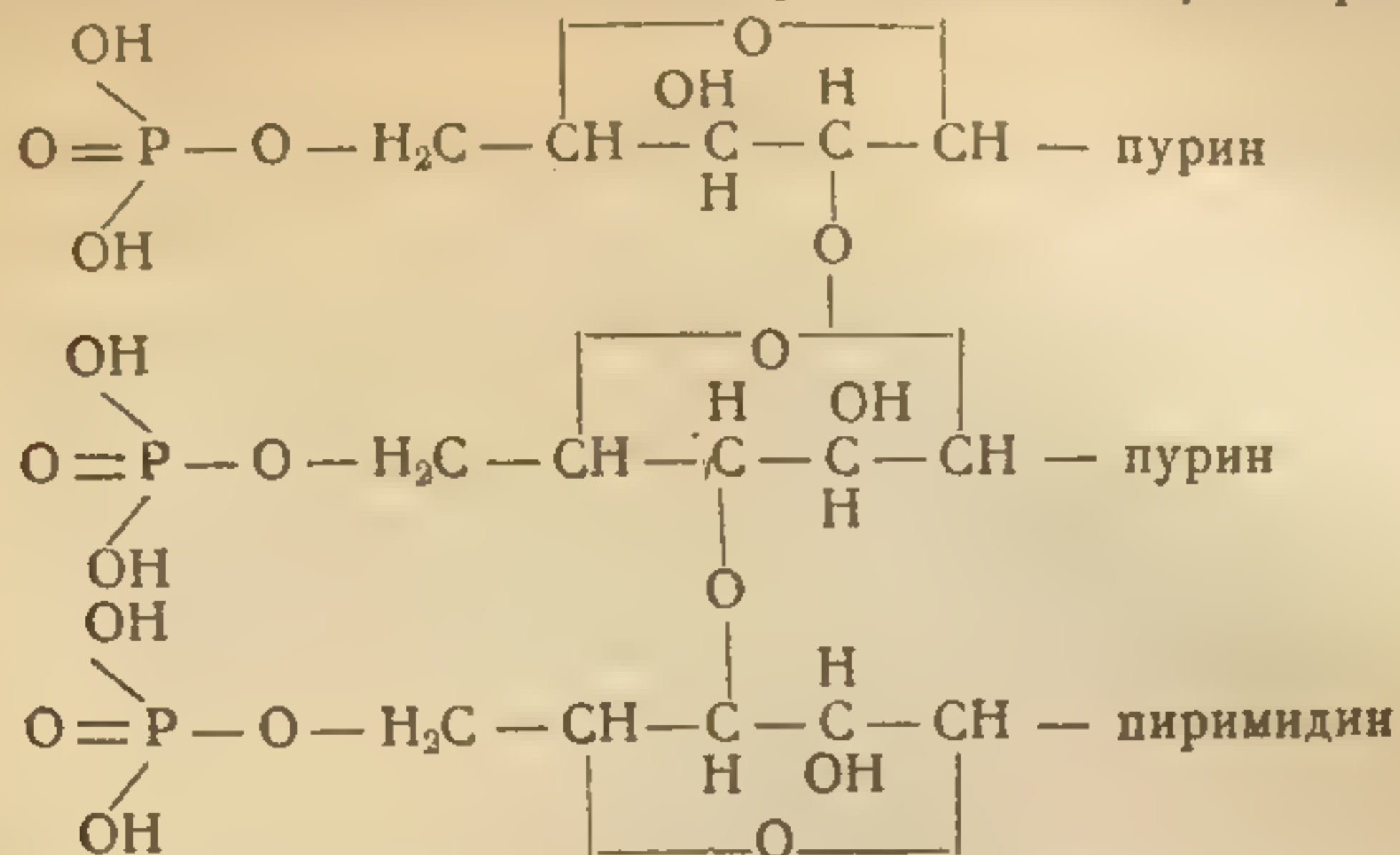
c) Сцепление нуклеотида и глюкоидов



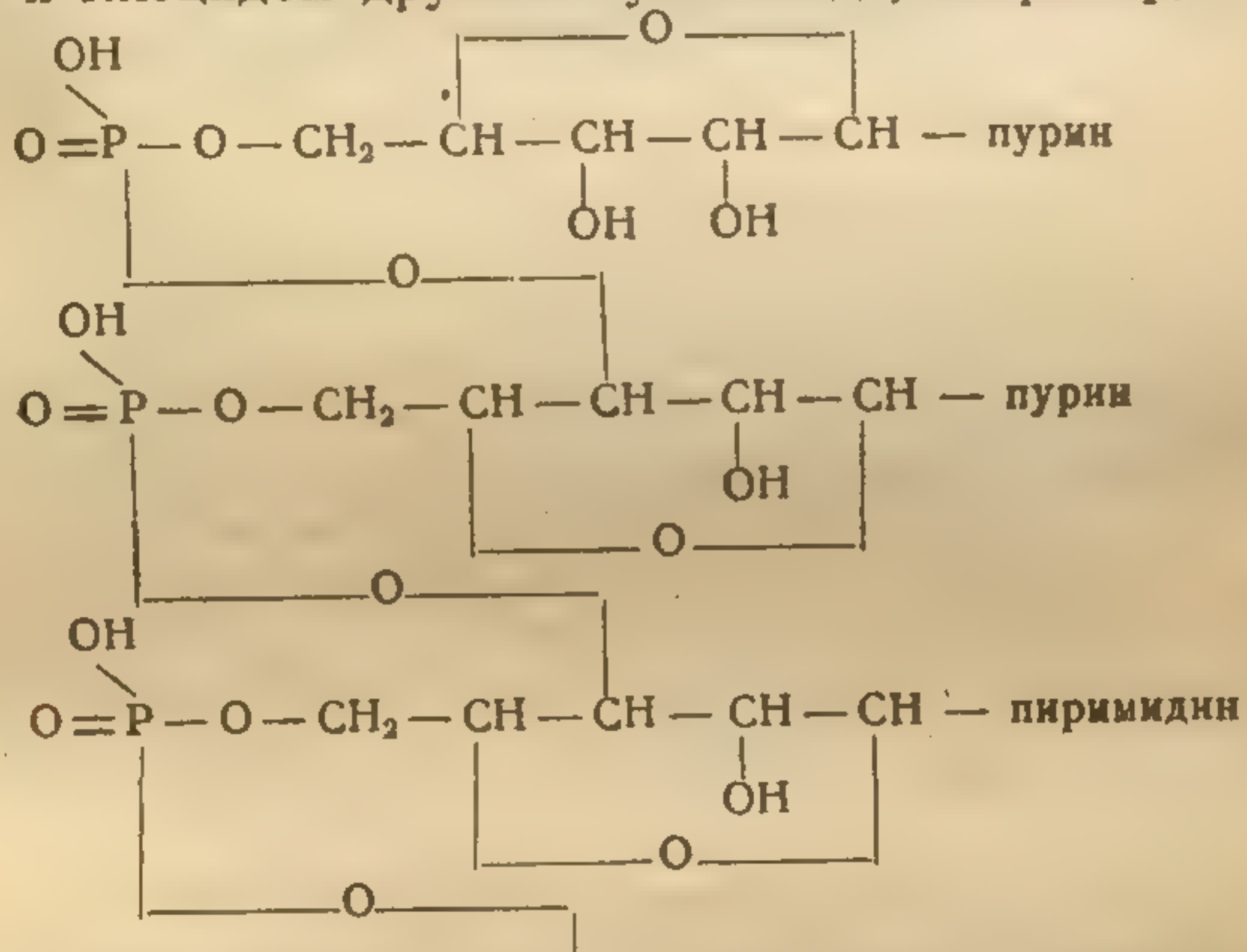
Возможно до одновременно в глюкоиды. В за большую или меньшую глюкоидов, пури большое число

Строение и полинуклеотидов. Восприимчивости системы действия им свойственна. энзим за другим, водят нуклеопр его до мочево

б) Сцепление имеет место между глутамидами; например:



с) Сцепление происходит между фосфорной кислотой одного нуклеотида и глюкоидом другого нуклеотида; например,



Возможно допущение сцепления между двумя нуклеотидами одновременно в двух местах через фосфорную кислоту и через глюкоиды. В зависимости от характера сцеплений мы имеем большую или меньшую прочность полинуклеотида и большую или меньшую кислотность. Учитывая все факторы строения глюкоидов, пуринов и пиримидинов, можно допустить весьма большое число изомерных форм в области полинуклеотидов.

10. Пуриновые энзимы.

Строение и конфигурация компонентов, входящих в состав полинуклеотидов, имеет очень большое значение в смысле их восприимчивости к влияниям сложной конвеерной (поточной) системы действия пуриновых энзимов. Как всяким иным энзимам, им свойственна координированная специфичность, при чем один энзим за другим, в последовательных этапах превращений, производят нуклеопротеид до полинуклеотида ■ затем деградируют его до мочевого и аллантииновой кислот.

Приводим перечисление нуклеопуриновых энзимов и сферу их действия.

1. Нуклеиназа расщепляет нуклеиновые кислоты на мононуклеотиды.

2. Нуклеотидаза или фосфонуклеаза: расщепление нуклеотида на фосфонуклеозид и пурин или пиримидин.

3. Пуринонуклеаза: расщепление нуклеотида на фосфорную кислоту и пуринонуклеозид.

4. Пиримидинонуклеаза: расщепление нуклеотида на фосфорную кислоту и пиримидинонуклеозид.

5. Гуанозиндезамидаза: окисление гуанозина в ксантозин.

6. Аденозиндезамидаза: окисление аденозина в гипоксантозин.

7. Гуанозиногидролаза: расщепление гуанозина на глюцид и гуанин.

8. Аденозиногидролаза: расщепление аденозина на глюцид и аденозин.

9. Гипоксантозингидролаза: расщепление гипоксантозина на глюцид и гипоксантин.

10. Ксантозингидролаза: расщепление ксантозина на глюцид и ксантин.

11. Сахарофосфатаза (глюцидофосфатаза): расщепление глюцидофосфорной кислоты на глюцид и фосфорную кислоту.

12. Гуаназа: превращение гуанина в ксантин.

13. Аденаза: превращение аденина в гипоксантин.

14. Ксантиноксидаза: превращение ксантина в мочевую кислоту.

15. Цитозиназа; превращение цитозина в урацил.

16. Уриказа: окисление мочевой кислоты в аллантоин.

17. Аллантоиназа: окисление аллантоина в аллантоиновую кислоту.

18. Уреаза: разложение мочевины на аммиак и углекислоту.

Грибы содержат нуклеолитический энзим, расщепляющий нуклеиновокислый натрий с выделением свободной фосфорной кисл.

Грибные соки расщепляют также глицерофосфат натрия и фитин (M. Mousseron et P. Faugoux)¹⁾.

Перечисленные выше пуриновые энзимы при определенных биодинамических условиях действуют не только в сторону дезинтеграции и распада, но и обратно в сторону синтеза; гидролазы становятся гидросинтазами, деаминазы — аминазами. Помимо указанных выше процессов, превращения пуринов и высших пуриновых образований, они испытывают в организме еще процессы метилирования и энтметилирования, которые по всей вероятности обслуживаются также своеобразными энзимными системами²⁾.

¹⁾ Bull. soc. chim. biol. 14, 1235.

²⁾ L. Cerecedo. The Chemistry and Metabolism of the Nucleic Acids, Purins and Pyrimidines. Annual Review of Biochemistry II, 1933; C. Degan. La formation des corps puriques dans le metabolisme proteique exogene. C. Degan. Actions des acides amines sur le metabolisme purique. Annales de Physiologie et du Physicochimie-biologique. 9, 481, 495 (1933); v. Euler и K. Myrbach. Cozymase und Adenylsäure, Zeit. physiol. Chem., 200, 189 (1931).

На пивоваренных
тельных количества
никакого количества
в лучшем случае на
жат большое количес
а также фосфатов и
дрожжи, тарелочный
тельные диетические
рошков или после пр
пекарные, винокурени
менение в животнов
При откорме свиней
щается против обыча
Свиноводство в комб
тивной фабрикой вы
Но и непосредстве
если бы их белковые
широкого применения
были в широком мас
ными дрожжами, но и
во время войны 1914
до 500 000 тонн сухи
дрожжей достигает 2
дрожжей значительн
из дерева (лигнозой)
дрожжевых заводов,
ные дрожжи, количе
сухих дрожжей в го
Следующая табл
центах):

Состав дро

Вода	
Сухое вещество	
Белок	
Глюциды	} В су щ
Липиды	
Зола	

Азотистые вещ
(63,8%), нуклеинов
на животных показ
чество усвояемого
каковы напр., льня

¹⁾ См. также
Дмитриева. П
ководстве).
²⁾ Вместо Тогу
целесообразнее пр
товский).

11. Утилизация дрожжей.

На пивоваренных заводах в процессе производства накапливаются значительные количества избыточных дрожжей, которые долгое время не находили никакого использования и уничтожались, поступая в канализацию, или шли в лучшем случае на удобрительный материал. А между тем эти отходы содержат большое количество (до 60%) белковых веществ, пригодных для питания, а также фосфатов и калийных солей. Впоследствии избыточные пивоваренные дрожжи, тарелочный отстой, лагерные дрожжи стали использоваться как питательные диетические и лечебные препараты непосредственно в виде сухих порошков или после предварительного автолиза дрожжей. Пивоваренные, хлебопекарные, винокуренные и дикие дрожжи, наконец, нашли себе широкое применение в животноводстве как кормовые средства высокой пищевой ценности. При откорме свиней дрожжами срок достижения максимального веса сокращается против обычного на одну треть. Свинья может дать в год два опороса. Свиноводство в комбинации с дрожжевым заводом является наиболее продуктивной фабрикой высокоценного животного белка¹⁾.

Но и непосредственно дрожжи могли бы служить пищевым материалом, если бы их белковые вещества не были столь обогащены нуклеинами. Попытки широкого применения для пищи дрожжей, неосвобожденных от нуклеинов, были в широком масштабе проделаны не только с пивоваренными и винокуреными дрожжами, но и с пекарскими, а также с *Torula utilis*,²⁾ которые в Германии во время войны 1914—1917 года изготовлялись на заводах-гигантах в количестве до 500 000 тонн сухих дрожжей в год. По патенту Штиха выход прессованных дрожжей достигает 280% или дает 80 кг на 100 кг мелассы. Стоимость выработки дрожжей значительно может снизиться при замене мелассы бардой или сахаром из дерева (лигнозой), получаемой по способу Бергиуса. В СССР нет специальных дрожжевых заводов, ибо до настоящего времени не используются пивоваренные дрожжи, количество которых по расчетам В. Куликова достигает 2 000 тонн сухих дрожжей в год.

Следующая таблица дает состав пивоваренных и пекарских дрожжей (в процентах):

ТАБЛИЦА 39.

Состав дрожжей	Пивоваренные дрожжи германские	Пивоваренные дрожжи Калининского завода (по Б. Словоцову)	Пекарские дрожжи завода Моссельпром Анализ Гивартовского	Кормовые дрожжи <i>Torula utilis</i> , Анализ Гивартовского
Вода	88,63	82,72	73	10,25
Сухое вещество	11,37	17,28	27	(89,72)
Белок	51,91	53,05	45	53,05
Глюциды	24,82	11,96	(46)	11,96
Липиды	2,88	1,28	—	1,28
Зола	9,02	6,99	9	6,99

Азотистые вещества дрожжей (пекарских) состоят из белковых веществ (63,8%), нуклеиновых веществ (26,09%), амидов и пептонов (10,11%). Опыты на животных показали, что кормовые дрожжи заключают весьма большое количество усвояемого азота (45,0%), сравнительно с другими кормовыми средствами, каковы напр., льняное семя (18,1%), горох (16,9%) и жмых кукурузный (23%)

¹⁾ См. также Завадовский, Ленский, Крашенинников и Дмитриева. Проблемы животноводства 5, 1933. Применение дрожжей в птицеводстве).

²⁾ Вместо *Torula utilis*, которые вегетируют с образованием триметиламина, целесообразнее применять *Torula latvica*, не дающую триметиламина (Гивартовский).

Широкому применению дрожжей¹⁾, несмотря на их богатство белковыми веществами, препятствует значительное содержание нуклеиновых кислот, которые являются источником пуринов, нарушающих нормальное течение жизненных процессов и вызывающих подагрические заболевания, обусловленные отложением пуринов в тканях. Поэтому непосредственное использование дрожжевого белка в пищу становится возможным лишь после освобождения дрожжей от нуклеиновых кислот, что достигается способами, описанными ниже.

Очень важным непосредственным использованием дрожжей без выделения нуклеиновых кислот является превращение их в пептоны — либо посредством автолиза, либо посредством обработки в автоклаве со слабыми кислотами или щелочами. Дрожжевые пептоны оказались весьма пригодными для массовой борьбы с грызунами, как среда для разведения крысиного и мышинного тифа.

Рибонуклеиновая кислота из дрожжей получается либо по способу Baumann'a²⁾, либо по способу Clarke и Schryver'a³⁾, либо по способу Levene и La Forge⁴⁾, или по F. Csonka⁵⁾. Сухие дрожжи кипятят 2 часа с 95%-ным спиртом, огжи-мают и высушивают при 37° в токе воздуха и измельчают в тонкий порошок. Затем извлекают 10%-ным раствором NaCl при 60—80° в течение 4—5 дней при частом растирании. Солевой экстракт по прибавлении HCl дает осадок нуклеиновой кислоты; его отмывают от NaCl посредством 50%-ного спирта и переводят в 95%-ный спирт. Выход — 15 г из кг сухих дрожжей. Количественное определение нуклеиновой кислоты в органах по способу Javillier Adair⁶⁾ основано на том же принципе.

Способ Baumann'a, а также способ Clarke и Schryver'a сохраняют возможность отделения дрожжевых белков, которые, будучи лишены нуклеинов, приобретают широкое пищевое значение. Если исходить из сухих дрожжей, работая по способу Clarke и Schryver'a, то возможно перед тем, как производить солевую вытяжку, извлечь из них фосфатиды (около 6%) и стеролы (0,1%), а также жировые вещества.

Нуклеиновые кислоты могут быть переработаны на пурины. Дрожже-нуклеиновая кислота является тринуклеотидом, состоящим из аденозино гуанозино- и цитидинофосфорных кислот (Thannhäuser). При пропускании хлористоводородного газа в метиловоалкогольную суспензию нуклеиновой кислоты она растворяется, и выделяются хлоргидраты аденина, гуанина и цитозина. Раствор хлоргидратов этих нуклеиновых оснований при нейтрализации едким натром по конговому индикатору дает осаждение гуанина, слегка загрязненного аденином. Гуанин (2-амино-6-оксипурин) при дезаминировании, что достигается нагреванием гуанина с серной кислотой и нитритом натрия, почти количественно превращается в ксантин (E. Fischer). Ксантин при действии брома переходит в трибром-ксантин; последний с иодистым метилом превращается в трибромкофеин, который под влиянием цинковой пыли и серной кислоты разбромруется с образованием кофеина.

Гуанин может быть получен из чешуи рыб, из гуано, а также из помета птиц и превращен вышеуказанным способом в кофеин. Использование аденина и цитозина, получаемых из дрожженуклеиновой кислоты, возможно на лекарственных препаратах, ибо существуют указания относительно близости, например, пиримидинов к антинейритическому провитамину.

12. Метилирование и энтметилирование в животном организме.

Среди веществ, извергаемых организмом с мочей в процессе прижизненного метаболизма, находятся пурины, выделяющиеся в количестве до 15,6 и 45,1 мг в сутки: ксантин, гипоксантин, гуанин, аденин, параксантин, гетероксантин, эписаркин, эпигуа-

¹⁾ Г. А. Надсон. Пивные дрожжи как пищевой продукт. Ежегодник секции пивоваров, 1923 и 1924; Р. Гивартовский. Пищевые дрожжи и их применение; Р. Гивартовский. Кормовые дрожжи.

²⁾ Journ. biol. chem., 14, 33 (1918); Am. Journ. Physiol., 13, 464 (1905) (Slagle).

³⁾ Biochem. Journ., 11, 319 (1917); Bull. Soc. chim. biol., 7, 486 (1925).

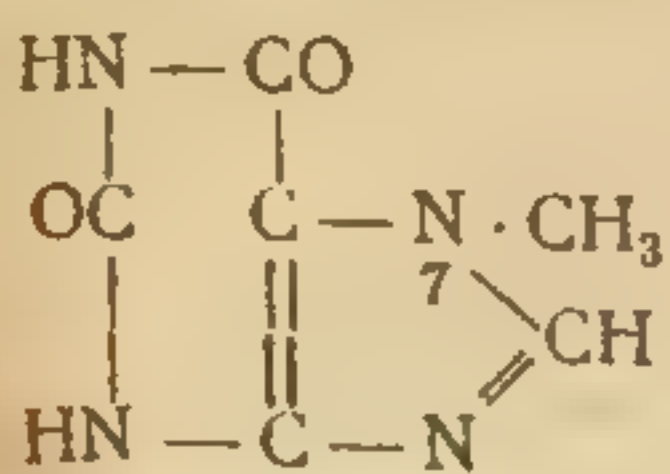
⁴⁾ Ber. deut. chem. Ges., 43, 3154 (1910).

⁵⁾ Journ. biol. chem., 100 № 3, XXXIII.

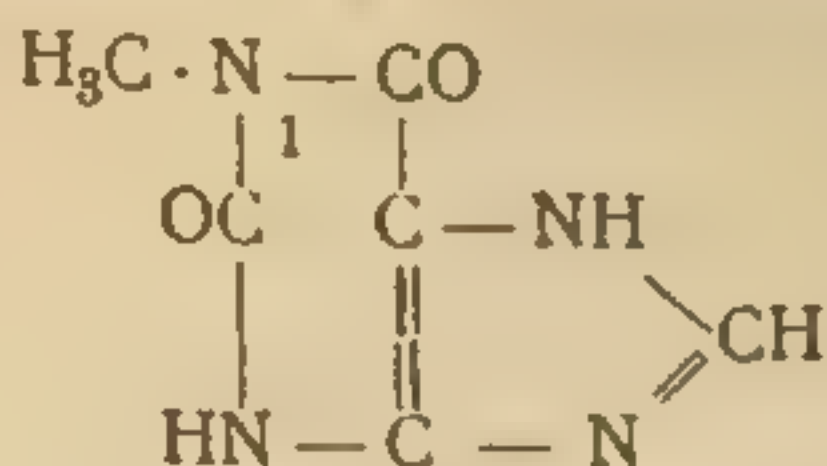
⁶⁾ Bull. Soc. chim. biol., 7, 486 (1926).

нин и 1-метилксантин. Из этих пуринов часть представляет собою метилированные пурины.

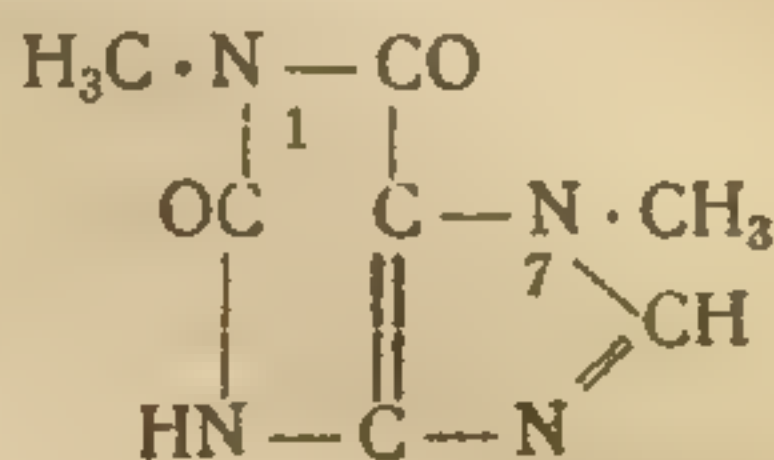
Гетероксантин, является 7-монометилксантином, эпигуанин — 7-метилгуанином, параксантин — 1,7-диметилксантином.



7-метилксантин

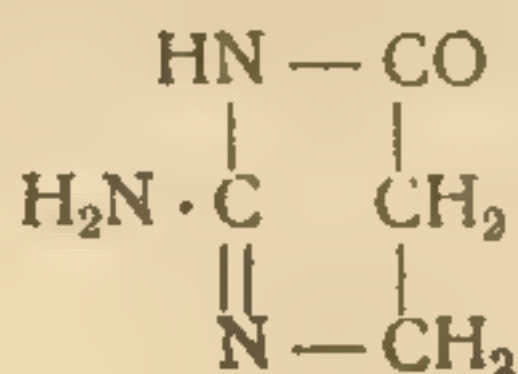


1-метилксантин



1,7-диметилксантин

Эписаркин, имеющий формулу $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ (Balke), является повидимому, оксиаминопиримидином (гидроцитозинном):

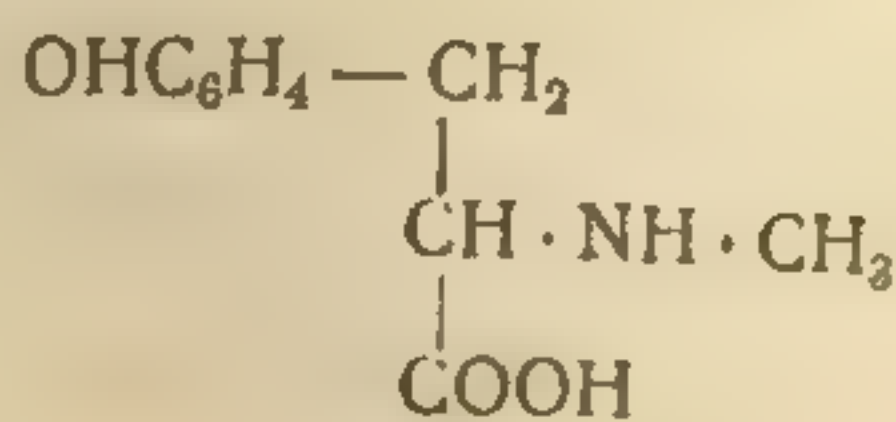
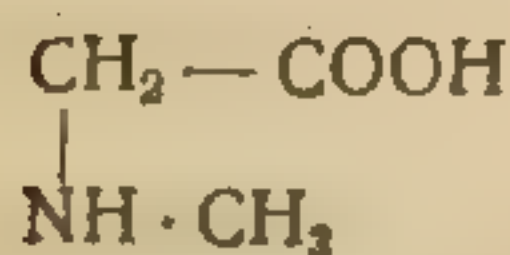
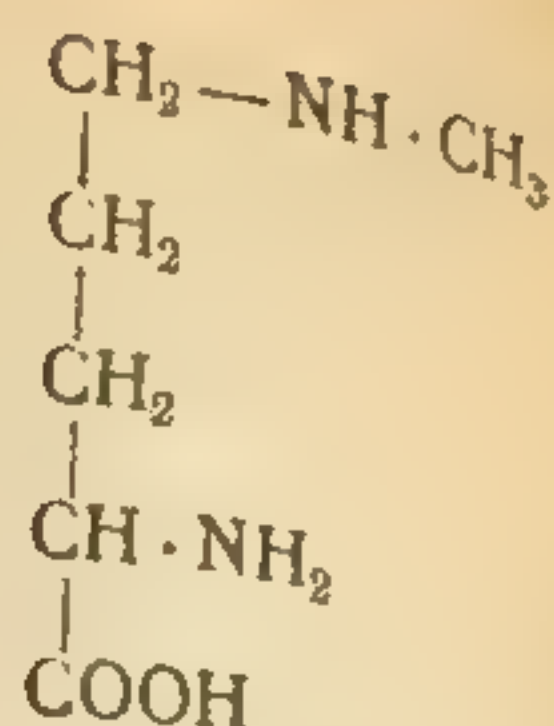
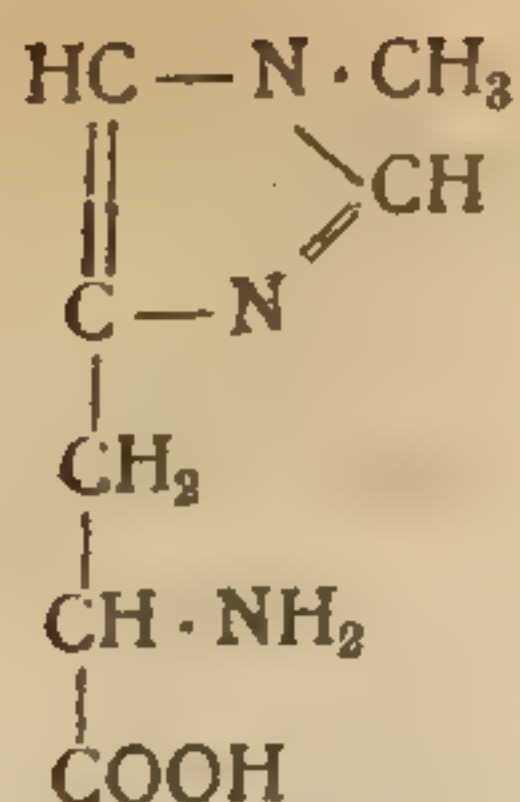
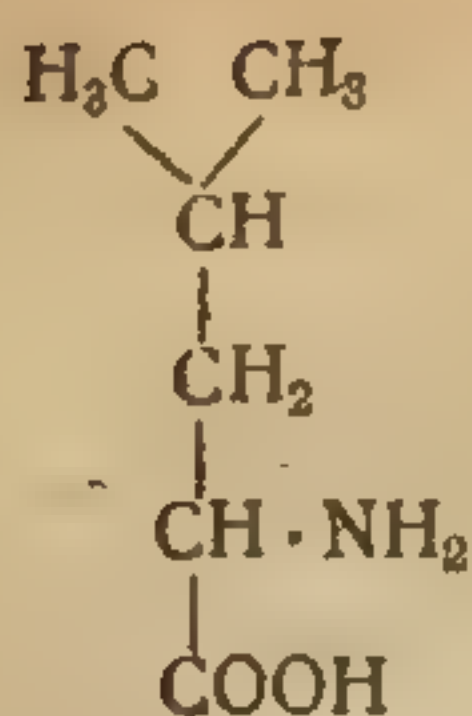


В растениях встречаются 1,3,7-триметилксантин (кофеин), 3,7-диметилксантин (теобромин), 1,3-диметилксантин (теофиллин). Эти вещества обладают свойствами алкалоидов.

Процесс метилирования в организме имеет многостороннее значение и широко распространен при возникновении многих биодериватов, особенно среди дериватов протеиногенного происхождения.

Метилирование имеет задачи: 1) изменить строение биоорганических соединений, дабы предотвратить их от влияния энзимов, деабилизируя (лишая подвижности) активные группировки, подпадающие, например, гидролитическому распаду; например, превращение: $-\text{NH}-\text{CO}-$ в $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}$ или в $-\text{N}=\text{C}(\text{OCH}_3)-$ делает соединение более прочным и в то же время сообщает ему новые свойства алкалоидоподобного или фармакодинамического (лекарственного) вещества, действующего специфично угнетающе или возбуждающе при весьма малых дозах; 2) обезвредить или смягчить резкое действие биодериватов, возникающих при преобразованиях протеинов, а с другой стороны, имеет в виду обезвредить муравьиный альдегид, повидимому, образующийся при биодинамических превращениях глюкоидов, посредством формилирования аминогрупп и редукции формил в метилы. Нагруженные метилами комплексы могут при энтметилировании служить источниками метилирования других веществ.

Метилы в биоорганических соединениях могут находиться при разнообразных группировках 1) в виде изометиллов, например, в лейцине, 2) в виде монометиламиногруппы в саркозине, метилтирозине (суринамине), метилгастидине, метилорнитине, карнитине ансерине из мясного экстракта, в метионине и в метилтиолированных кеторибозах.



Аминокислоты способны образовать так называемые бетаины, заключающие три метила при пятивалентном азоте. Об этих веществах будет речь в следующей главе. Метильными производными являются креатин и креатинин, а также адреналин. Среди пиримидинов тьюмин представляет метильное производное урацила.

В области глицидов встречается метоксигруппа (глюкозиды) и метильная группа (рамноза). Многочисленные метилы мы видели в составе фитола и порфирина; наконец, в хлорофиле имеется: — $\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ — карбэтокси-группа.

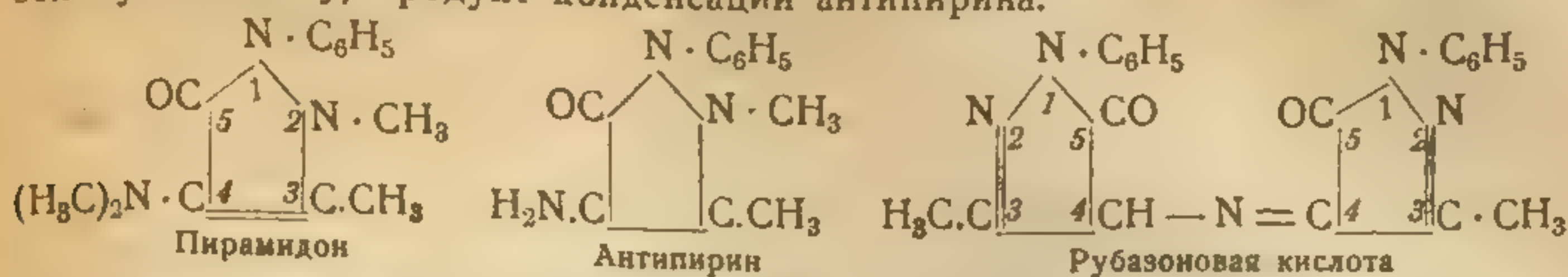
При введении в организм кролика некоторой дозы кофеина или 1.3.7-триметилксантина в моче находят параксантин или 1.7-диметилксантин, ■ кроме того 1-метилксантин и 7-метилксантин. Организм кролика способен отщеплять метилы, стоящие в положениях 3 или 1 или 7; энтметилование кофеина у собаки приводит к 3-метилксантину и 3.7-диметилксантину. При даче собаке определенной дозы теобромина в моче выделяется обратно 51,35% теобромина в неизмененном виде, 2,89% в виде 3-метилксантина и 0,62% в виде 7-метилксантина; 45% введенного теобромина разрушается пуриновыми ферментами пуриназами, среди которых должна находиться пуриноэнтметилаза. У кролика только 16% введенного теобромина остается неизмененным и выделяется с мочей; 14,4% выделяется ■ виде 7-метилксантина и 0,91% в виде 3-метилксантина; 69,6% теобромина распадается. У человека после приема теобромина в моче обнаружено 16,3% 7-метилксантина и 8,56% 3-метилксантина, и до 75% теобромина распадается¹⁾. При энтметиловании 3.7-триметилксантина в моче выделяется 3-метилксантин и 7-метилксантин.

При этметилировании 3.7-диметилксантин превращается в мочевую кислоту или аллантоин. Распад идет с образованием метилового спирта.

Освобождающийся в момент образования метиловый спирт метилирует другие соединения, таким образом, высокометилованные пурины являются переносителями метилов.

¹⁾ M. Krüger и Schmidt, 32, 2677 (1899); Archiv f. exp. Path. und Pharm., 45, 295 (1901).

Энтметилование испытывают в организме введенные в него лекарственные вещества, вроде, например, пирамидона. Последний превращается в рубазоновую кислоту, продукт конденсации антипирина.



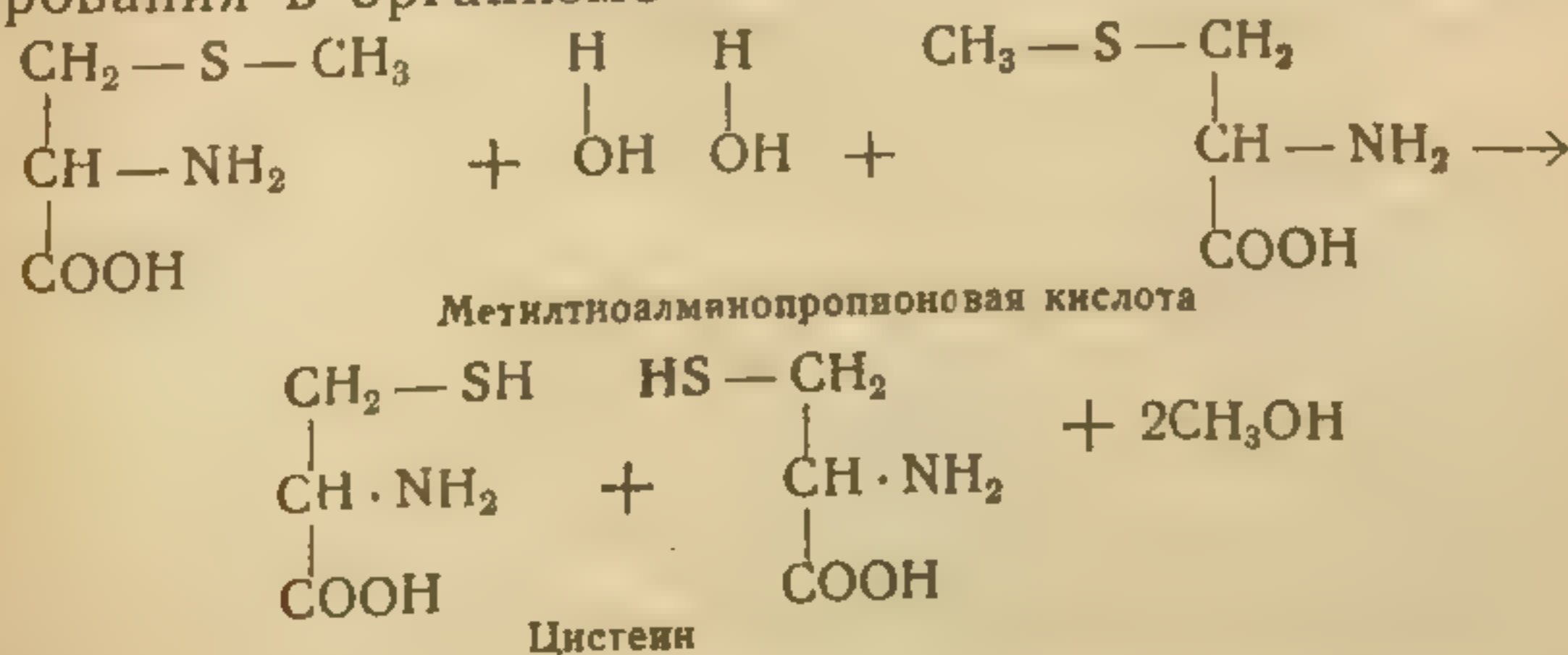
Пирамидон, или 1-фенил-2-3-диметил-4-диметиламино-5-пиразолон переходит сначала в антипирин или в 1-фенил-2-3-диметил-4-амино-5-пиразолон, а затем 2 частицы антипирина дают одну частицу рубазоновой кислоты при выделении 6 метилов.

В гуано содержится около 12% мочевой кислоты. Она может быть выделена обработкой гуано посредством крепкой серной кислоты.

Мочевая кислота может быть переведена в 8-метилксантин при нагревании ее с уксусным ангидридом, хинолином или диметиланилином и диметилсульфатом при 140—150°. Метилксантин растворяют в 5% NaHO и метилируют посредством диметилсульфата, при чем образуется 8-метилкофеин. Последний подвергается хлорированию в растворе нитробензола. Из тетрахлор-8-метилкофеина можно получить теофиллин путем продолжительного кипячения с водою, нейтрализации и подкисления уксусной кислотой.

Теофиллин после метилирования в щелочном растворе с диметилсульфатом превращается в кофеин¹⁾. Выход кофеина из гуано составляет около 3%. Кофеин можно получить из тетраметилмочевой кислоты: при действии POCl₃ на мочевую кислоту сначала образуется 8-хлоркофеин, который при восстановлении дает кофеин. Из гуанина кофеин может быть получен посредством превращения гуанина в ксантин (дезаминирование), превращением ксантина в теобромин, и наконец, теобромину в кофеин (повторное метилирование (см. стр. 310).

Допуская существование в организме низшего гомолога метионина (бутироцистеина), а именно, метилтиоламинопропионовой кислоты (пропиоцистеина), как изначального вещества, из которого образуется цистин (пропиоцистин), подобно тому как из метионина образуется гомоцистин (бутироцистин), можно усмотреть в этом процессе цистинирования метилтиоловых производных аминокислот биодинамическое приспособление для метилирования в организме



¹⁾ Способ проработан в Фармацевтическом Институте в Москве.

13. Глюкопротеиды.

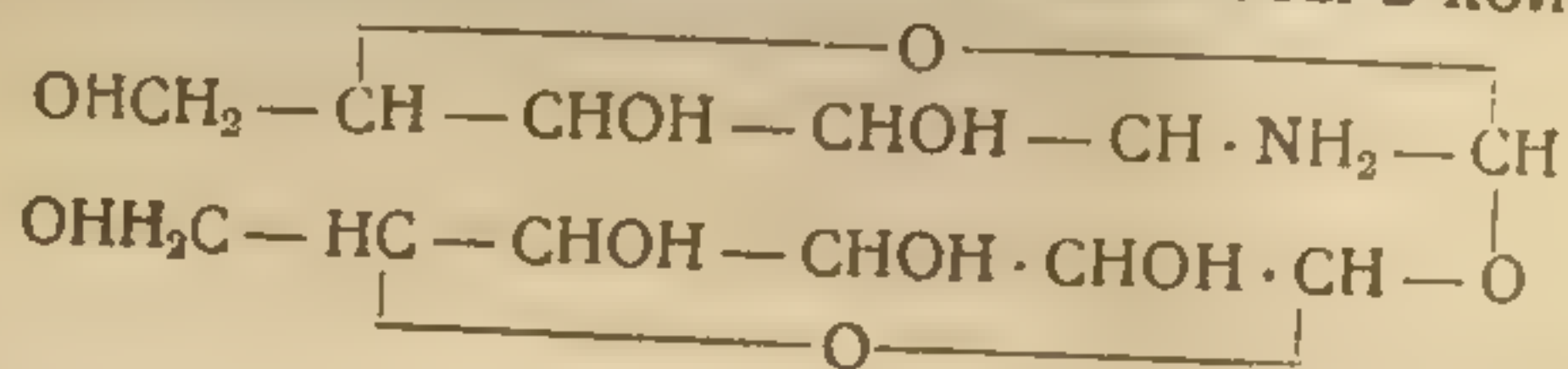
Белковые вещества содержат весьма часто в своем составе глицидную группу, открываемую реакцией Молиша с α -нафтолом. По данным J. Tillmans и R. Philippi¹⁾ в протеинах можно различать аминсахариды от глюкозы и других неаминированных глицидов. Глюкозамин не дает окраски с орсином и тимолом и серной кислоте, тогда как глюкоза, мальтоза, фруктоза, сахароза, ксилоза, арабиноза дают положительную реакцию с орсином или тимолом и могут быть колориметрически определены количественно.

Содержание неаминированных глицидов в различных протеинах было найдено следующее:

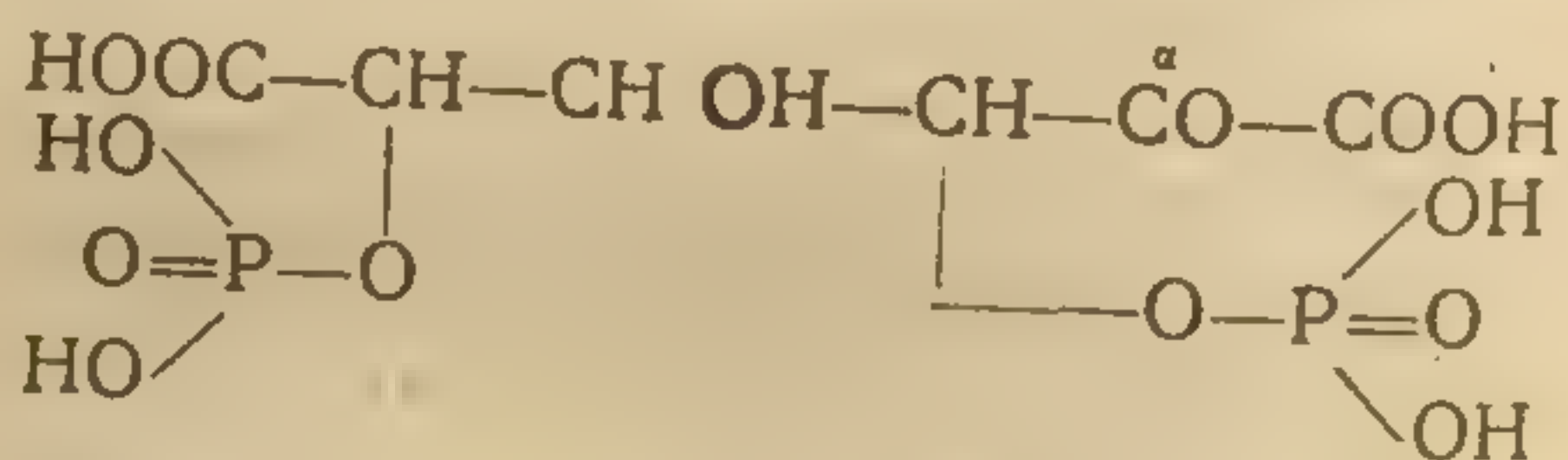
в казеине 0	в глобулине из гороха 1,8%	в легумине 5,0%
■ миозине 0,36—0,89%	в глутеине 8,0%	в глициине 5,1%

Кроме моноглицидов и глюкозамина в глюкотеидах могут встречаться пентоза, например, в глутеинах или хрящевых глутинах была обнаружена пентоза по реакции с флороглюцином.

В одной из фракций лошадиной крови C. Rimington обнаружил дисахарид, состоящий из глюкозамина и маннозы в количестве 2%.



В эритроцитах лошади S. Posternak нашел дифосфат α -оксотриоксиадипиновой кислоты.



Характер связи протеина с глицидным комплексом еще не выяснен; повидимому, она может быть различной в зависимости от глицидного комплекса. Глюкотеиды можно разделить на следующие группы по O. Hammarsten'у.

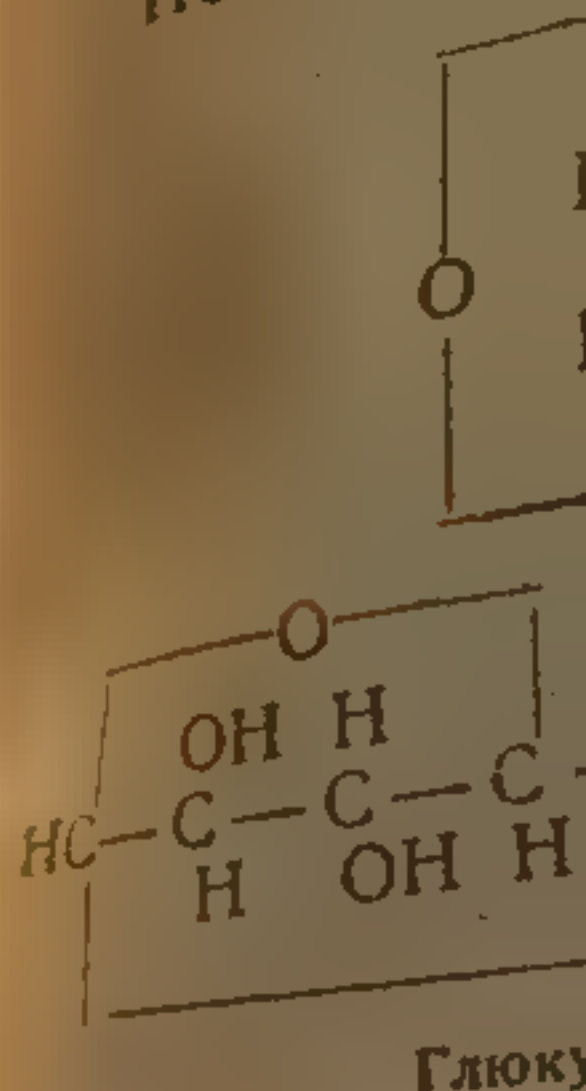
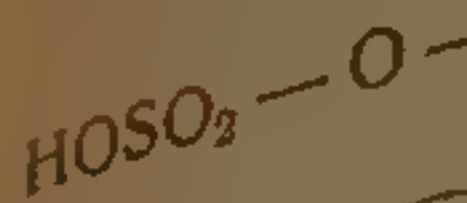
I. Фосфорсодержащие глюкотеиды (фосфоглюкотеиды). Они не заключают пуринов; сюда относятся мало изученные ихтулин из яиц карпа; геликотеид из белковой железы улитки; протеид из белковой железы лягушки, содержащий галактозамин.

II. Глюкотеиды не содержащие фосфора. 1. Муцины и мукоиды; 2. Хондротеиды; 3. Гиалогены. Муцины отличаются от мукоидов тем, что первые в присутствии щелочи образуют тягучие слизи, и с уксусной кислотой дают нерастворимые осадки.

Муцины и мукоиды в своем составе содержат мукоитинсерную кислоту и гиалоидиновый комплекс, состоящий из 2 глюко-

¹⁾ Biochem. Zeltchr., 215, 36 (1929).

аминов, 2 части
кислоты. Стро
следующее:

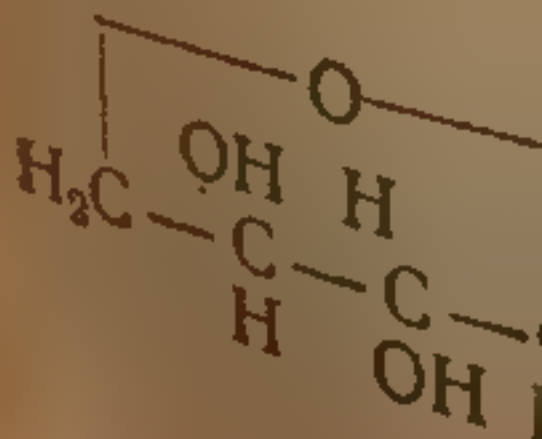


Хондроти
замина, глюку

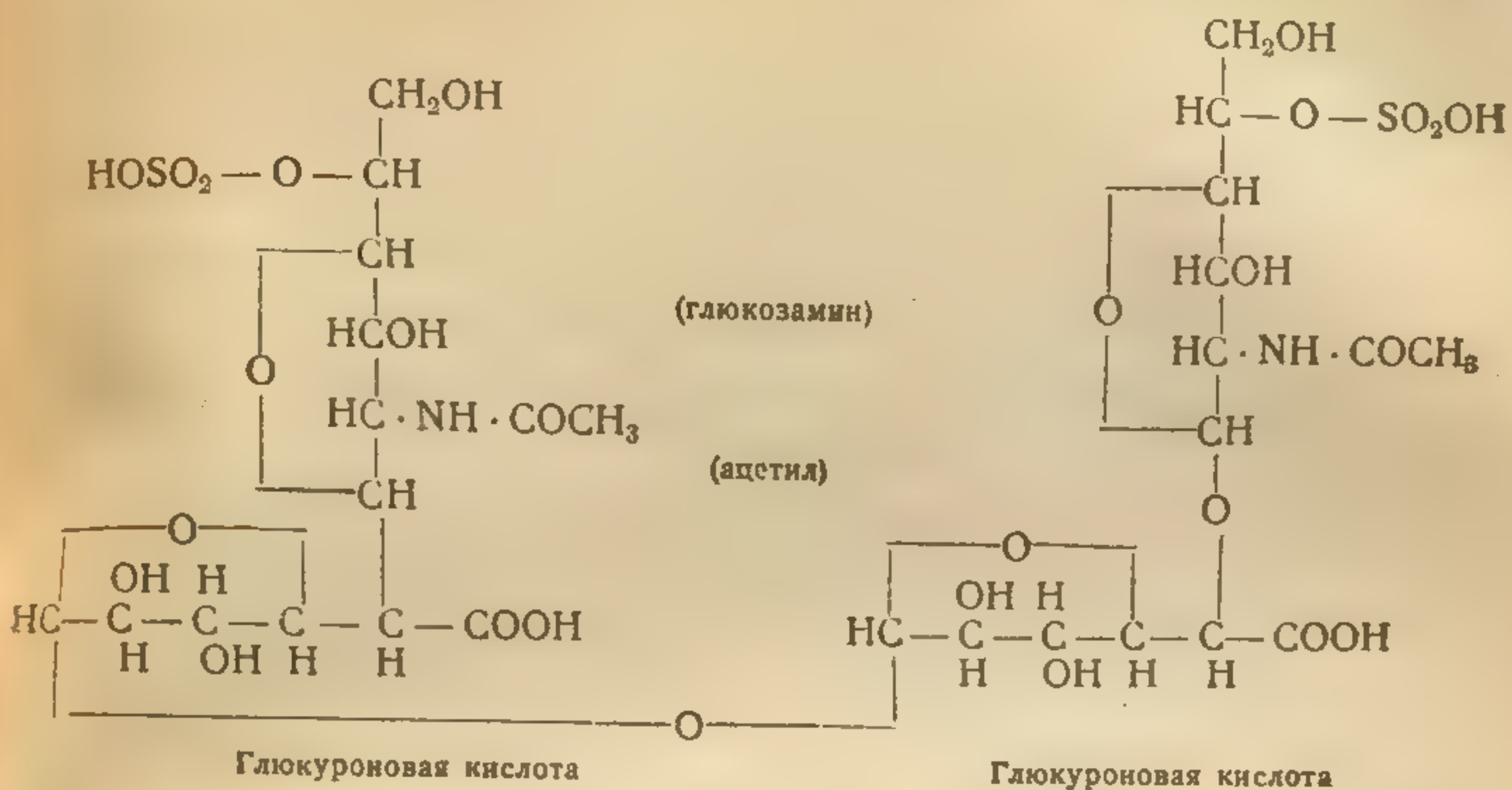
В муцине
глюкозамина,
В мукоиде из
достигает 49%

Из фибрин
гиалоидиновы
2 частиц гекс

Ацетил нах
аминогруппы
гексозы по т



аминов, 2 частиц глюкуроновой кислоты и 2 частиц уксусной кислоты. Строение мукоитинсерной кислоты, предположительно, следующее:

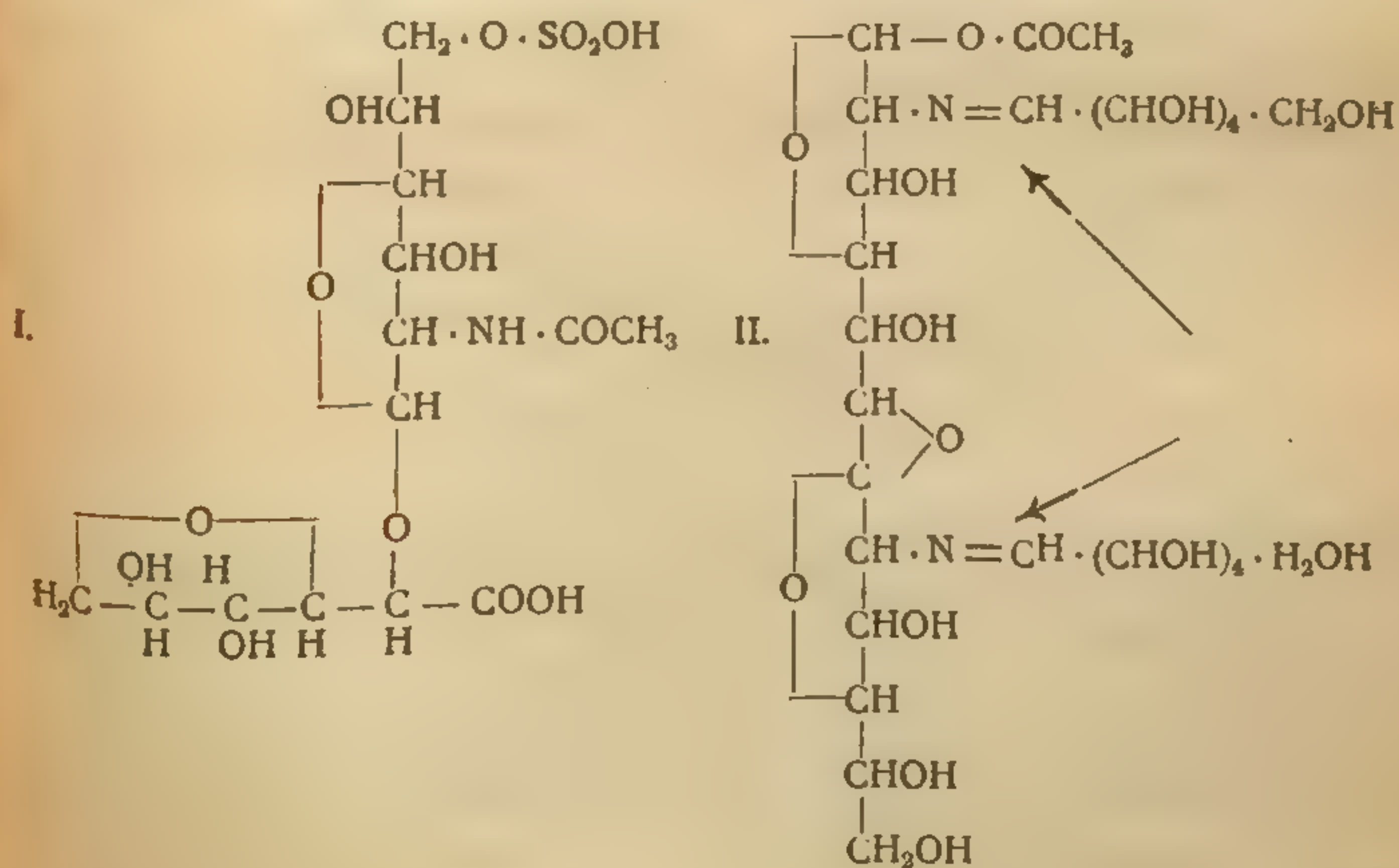


Хондроитиновая кислота по Levene построена из ликсогексамина, глюкуроновой кислоты, ацетила и серной кислоты.

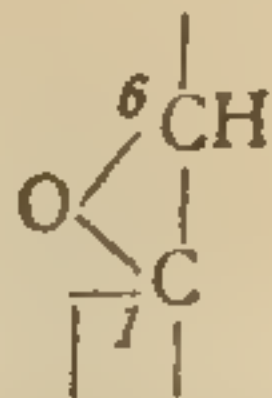
В муцине слизистой оболочки кишечника находится 35% глюкозамина, а в муцине Gl. Submaxillaris — 23,5% глюкозамина. В мукоиде из оболочек яиц сепии содержание глюкозамина достигает 49%.

Из фибрина и из овальбумина был выделен Schmiedeberg'ом гиалоидиновый комплекс, состоящий из 2 частиц глюкозамина, 2 частиц гексозы и 1 ацетила.

Ацетил находится при альдегидном энале глюкозамина, а азот аминогруппы глюкозамина конденсирован с альдегидной группой гексозы по типу Шифовских баз.



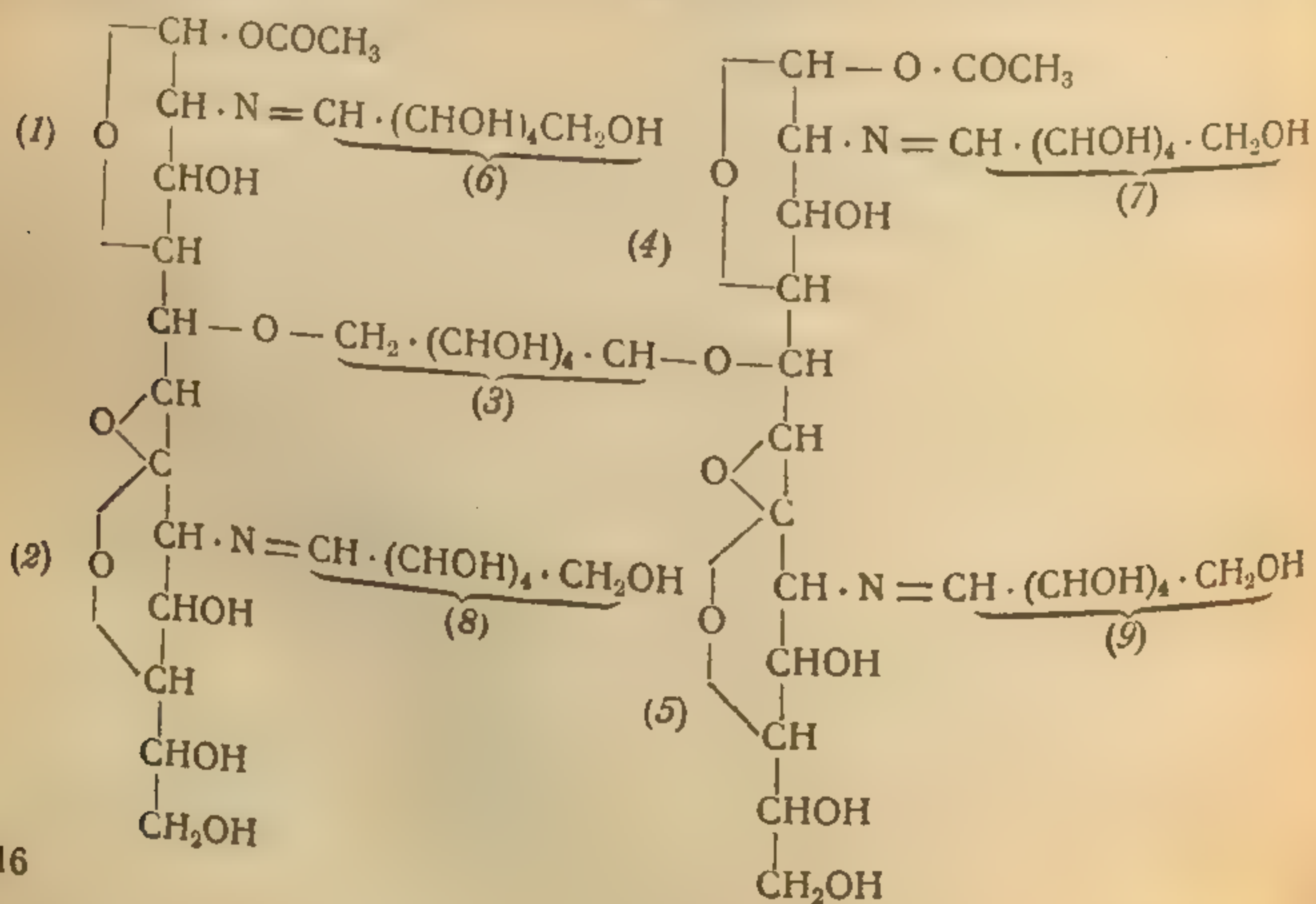
В парамукоиде обнаружен комплекс, состоящий из 1 частицы глюкозамина и 1 частицы гексозы. В овальбумине комплекс гиалоидина построен из 2 частиц глюкозамина, при чем обе аминогруппы остаются свободными, сцепление происходит между 1 положением одного глюкозамина ($-\text{CHOH}$) или 6 положением второго глюкозамина ($-\text{CH}_2\text{OH}$) при образовании звена:



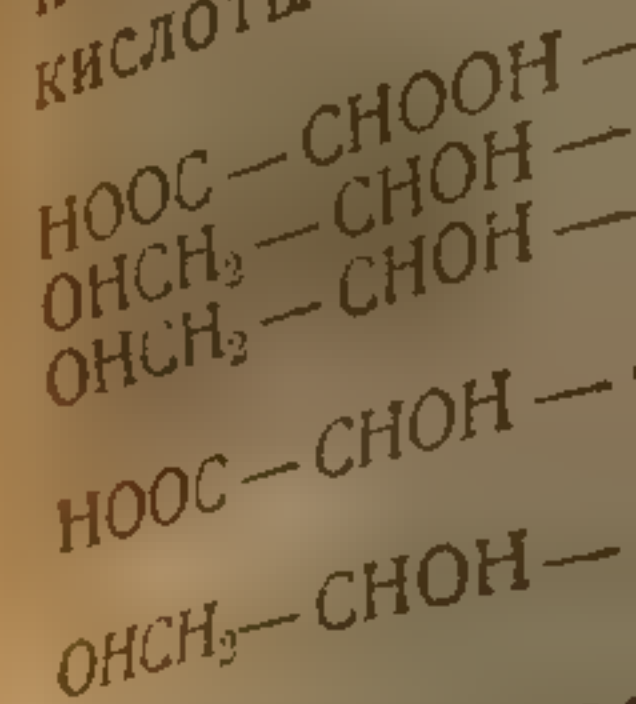
Гиалоидин из фибрина образован из 2 частиц глюкозамина, 2 частиц гексозы и 1 частицы фруктозы.

В муцине улиток находится комплекс, состоящий из глюкозы и пентозы; в протеиде из печени лошади встречается дипентозамин. В моче человека при некоторых болезнях (тиф, туберкулез) обнаружен ацетилпентозамин. Обогащение протеида глюцидными группами наблюдается в хондропротеинах, к которым относятся хондромукоид хрящей, оссеомукоид костей, тендомукоид сухожилий, амилоиды и муцины разных тканей. Глюцидный комплекс отщепляется в виде мукоитин-серной кислоты, строение которой приведено выше.

Амилоиды и хондропротеиды представляют собою продукты биологической дегенерации (вырождение) тканевых белков и помимо обогащения глюцидами отличаются большим содержанием диаминокислот (до 57%), напоминая собою гистоны. Хондроитин (глюцидный или гиалогеновый комплекс) по Schmiedeberg'у состоит из 2 частиц хондрозамина, 2 частиц глюкуроновой кислоты, 1 частицы глюкозы и 2 ацетиллов. Хондроитин образуется из гиалоидина, как побочный продукт превращения белка в протеиноид (коллаген), при чем сначала происходит соединение 2 частиц гиалоидина с 1 частицей гексозы, и образуется гексозадигиалоидин:



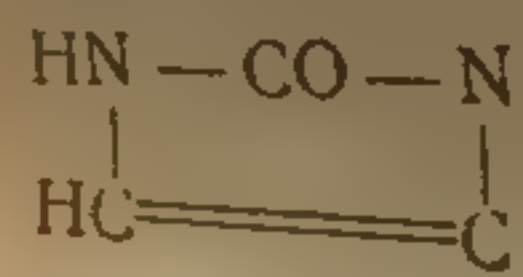
Гексозадигиалоидин
комплексы 2 и
1 и 4 и гексоз
превращаются
ных кислот на
ние глюкуроно
полагают, что
кислоты или из



Через посред
переход от гл
Глюкозамин
а от них к пи
двух частиц г
ОН · СН

При гидрирова
при окислении

Глюкозамин
золон:

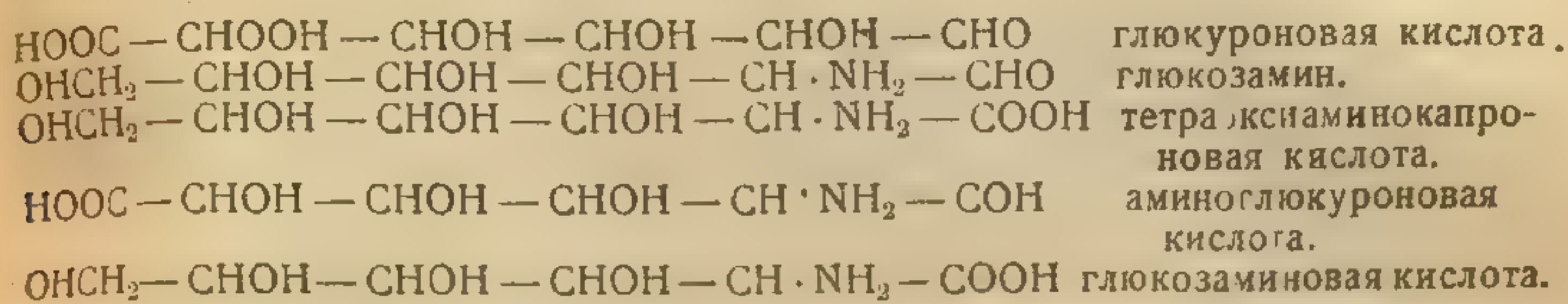


С фенилиз
НОСН₂ - С

С ацетоукс
пирролкарбон

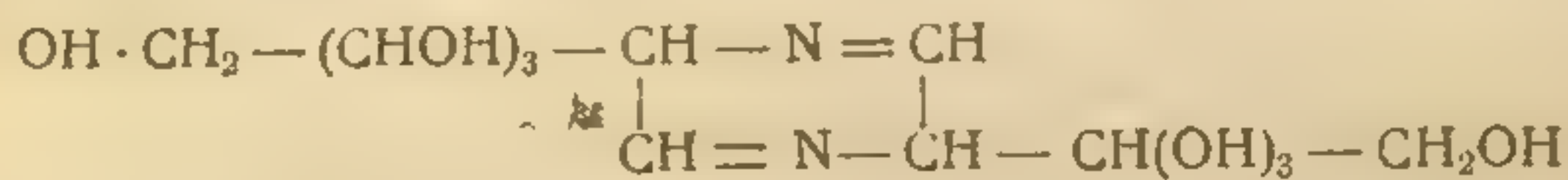
Возможно
в другие ами
Подобно цисте
доточивается
уплотняясь в
глюкопротеид
мин в хитинов
вым образован

Гексозадигиалонидин при превращении в хондроитин отщепляет комплексы 2 и 8 и 5 и 9; остаток, состоящий из глюкозаминов 1 и 4 и гексоз 3 и 6, испытывает окисление, при чем гексозы 3 и 6 превращаются в глюкуроновые кислоты. При действии минеральных кислот на хондроитин он переходит в хондрозин, соединение глюкуроновой кислоты с глюкозаминном. Orgler и Neuberg полагают, что хондрозин состоит из тетраоксиаминокапроновой кислоты или из аминоглюкуроновой кислоты и гексозы:



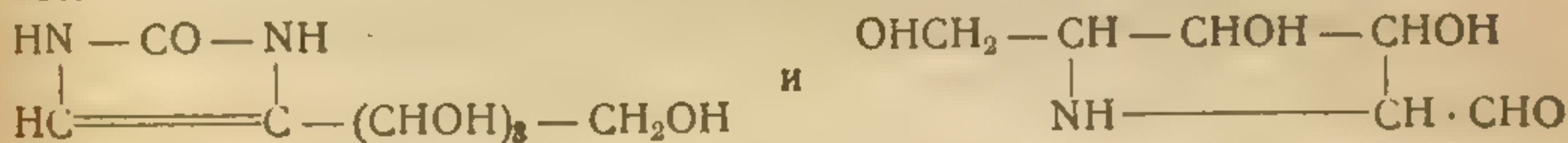
Через посредство глюкозамина осуществляется, повидимому, переход от глюцидов к аминокислотам.

Глюкозамин может привести кроме того к дериватам пиразина, а от них к пиперазину и диоксопиперазину; при конденсации двух частиц глюкозамина происходит следующее соединение:

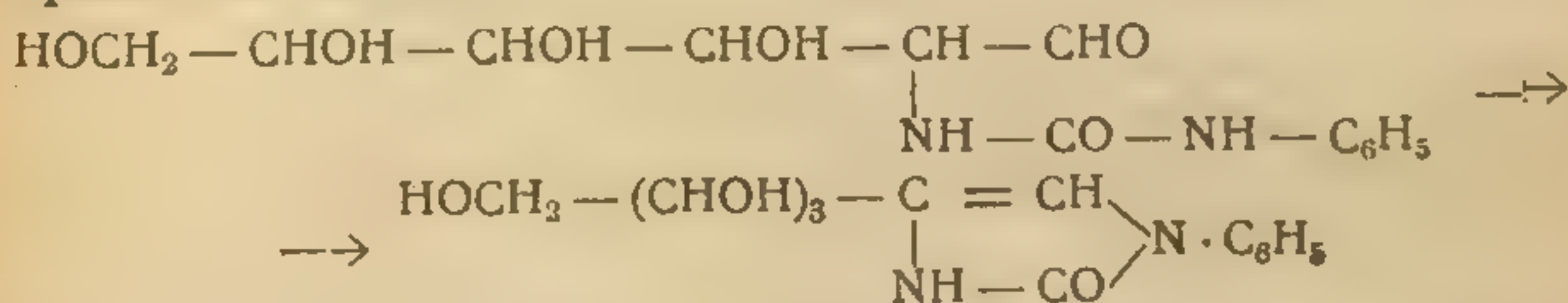


При гидрировании оно превращается в пиперазин, а последний при окислении дает диоксопиперазин.

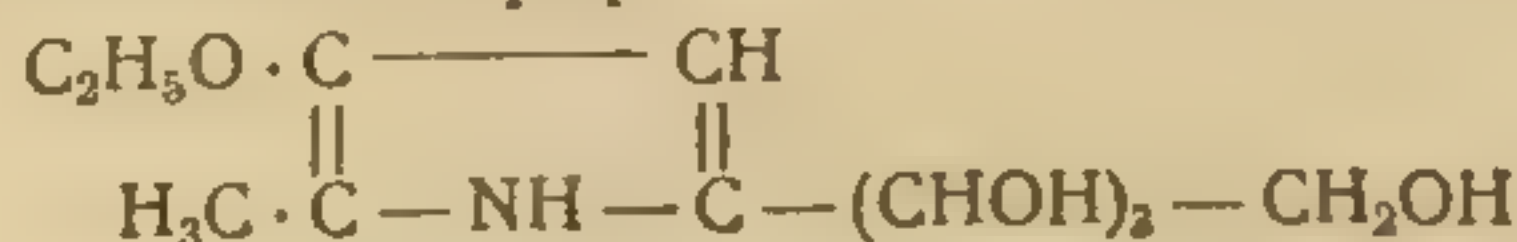
Глюкозамин при действии ZnCl_2 дает пиррол и глюкимидазолон:



С фенилизоцианатом глюкозамин дает имидазолон (Steudel).

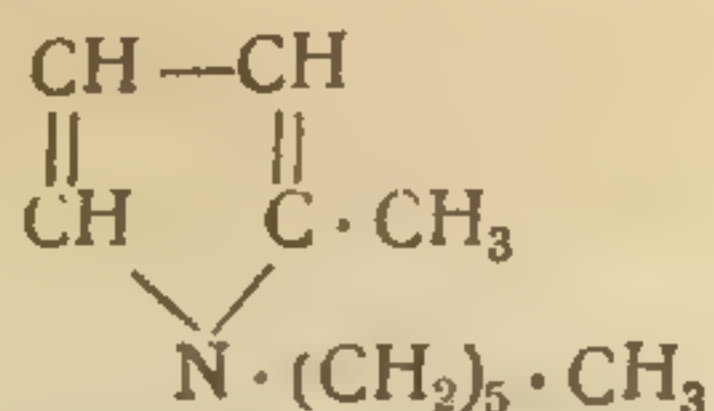


С ацетоуксусным эфиром глюкозамин образует метилглюкопирролкарбоноэтиловый эфир:



Возможно превращение глюкозамина в гистидин, а через него в другие аминокислоты — норвалин, орнитин и аспарагиновую. Подобно цистеину и порфирину избыточный глюкозамин сосредоточивается в пассивных тканях покровов и тканях опоры, уплотняясь в гиалонидиновые комплексы, входящие в состав глюкопротеидов. Кроме хрящевой ткани мы встречаем глюкозамин в хитиновых образованиях, биологически аналогичных роговым образованиям.

Хитин является, повидимому, полимером ацетил-диглюкозамина. При нагревании хитина с цинковой пылью дестиллируются пирроловые производные, из коих выделен хитопиррол или 2-метил-1-норгексилпиррол:



При действии воды при 180° хитин отщепляет уксусную кислоту и дает хитозин, растворимый в разбавленной соляной кислоте; при дальнейшем нагревании хитозин распадается на уксусную кислоту (25%) и глюкозамин (60%). Под влиянием азотистой кислоты образуется хитоза, безазотистый глюцид.

Ликопердин из грибов *Lycoperdon* расщепляется с образованием глюкозамина (90%) и муравьиной кислоты.

Хитин, подобно гликогену, весьма резистентен по отношению к щелочи; с иодом он дает красно-бурую, синюю или фиолетовую окраски.

14. Липопротеиды.

Некоторые протеины содержат в своем составе лецитин, фосфатиды и стеролы. Такие липопротеиды встречены в курином яйце (ововителлин), в рыбьей икре и в плазме крови (лецитальбумин). Эти вещества подобно глобулинам легко растворимы в солевых растворах. В вителлине заключается 25% лецитина, который извлекается из вителлина при обработке его кипящим спиртом. Нерастворимый в воде вителлин легко растворяется в слабых кислотах и щелочах (1%). Он содержит фосфор (2,52—4,19%) и глюциды (дает реакцию Молиша). В желтке были обнаружены глюкозамин, идентифицированный в виде норизосахарной кислоты. В яйцах карпа и костистых рыб найдены ихтулин и ихтидин, повидимому, близкие к вителлину. При действии пепсина они дают псевдонуклеин, а при нагревании с серной кислотой отщепляется редуцирующий глюцид. К липопротеидам, вероятно, относятся токсальбумины змеиных и иных ядов.

Кровяная плазма и сыворотка представляют совершенно прозрачные жидкости, несмотря на то, что они содержат несколько граммов лецитина и холестерина в литре. Лецитин с водою дает стойкие молочные эмульсии, но никогда не образует прозрачного раствора. Протеиды могут стабилизировать лецитиновые эмульсии, которые, однако, не приобретают прозрачности. Холестерол и его эфиры с водою прочных эмульсий не дают. Смеси лецитина и холестерина также не образуют с водою прозрачных растворов. Растворимость стеролов, стеридов и фосфоаминифосфатидов в кровяной сыворотке и плазме обусловлена нахождением в ней липопротеидов.

При осаждении посредством $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ глобулины не увлекают за собой фосфора, они увлекают не более 30% всего холестерина сыворотки. Если подкислить H_2SO_4 до pH 3,8 альбуминовые фракции, освобожденные от глобулинов посредством полунасыщения сернокислым аммонием, то происходит

полное осаждение (chebueuf). Осаждение 7,3 и снова (7—8 раз) такую примую в воде;

При содержании получить прозрачные. Эфир извлекается. Прибавление спирта. бытке спирта. твторы, едва опав. нерастворимых 2,5 г липопротеидов.

Как показало ускоряющее с собою липопротеид фосфолипида (

15.

Казеин является чашеющихся толк организма. Он фосфопептидно кислоты связан см. стр. 270). В отношении его личных животных другие богаче ф (1,887% Р) и азот первый содержит казеины показывают вызывает рацем ную степень от при гидролизе

Казеин, осажден посредством щелочия, представитивным казеином, который может оксалата аммония в воде и в раств в 1%-ом растворе в растворе КСМ (масляной, вале 8-основной кисл

¹⁾ Bull. Soc. chem.
²⁾ Journ. biol. Chem.

полное осаждение альбуминов, лецитина и холестерина (M. Macheboeuf). Осадок растворяют в воде в присутствии NH_3 при p_{H} 7,3 и снова подкисляют при p_{H} 3,8. Повторными операциями (7—8 раз) такого рода удастся получить фракцию, легко растворимую в воде; она содержит:

фосфоаминолипидов	22,7%
эфиров холестерина	17,9%
протеидов	59,1%

При содержании 50 г этой фракции в литре воды удастся получить прозрачные растворы; при 100 г в литре прозрачные гели. Эфир извлекает из этих растворов лишь следы липидов. Прибавление спирта вызывает осадок, растворяющийся при избытке спирта. Таким образом можно получить спиртовые растворы, едва опалесцирующие, несмотря на содержание протеидов, нерастворимых в спирте. Сыворотка лошадиной крови содержит 2,5 г липопротеидов в 1 литре (Macheboeuf ¹⁾).

Как показал Mills ²⁾, легочная ткань содержит вещество, ускоряющее свертывание крови (тромбазу); оно представляет собою липопротеин, состоящий из 58,7% протеина и 41,6% фосфолипида (кефалина).

15. Химия казеина и сыроварение.

Казеин является представителем фосфопептопротеидов, встречающихся только в составе молока и нигде в составе тканей организма. Он отличается тем, что содержит фосфор в виде фосфопептидного комплекса, где три частицы ортофосфорной кислоты связаны с различными оксиаминокислотами (Rimington, см. стр. 270). Вторым отличительным признаком казеина служит отношение его к лабэнзиму или химозину. Казеины молока различных животных не тождественны: одни из них беднее серой, другие богаче фосфором (в ослином казеине 1,057% P, в коровьем—1,887% P) и азотом (ослиный казеин—16,44% N, коровий—15,7% N; первый содержит 0,558% S, второй 0,80% S). Коровий и овечий казеины показывают различное отношение к щелочи, которая вызывает рацемизацию в разной степени, что указывает на разную степень оптической активности аминокислот, возникающих при гидролизе (Dudley и Woodman).

Казеин, осажденный из разбавленного водой в 74 раза молока посредством подкисления его 1% уксусной кислотой, растворением в щелочи и новым осаждением уксусной кислотой, несомненно, представляет продукт денатурации и не идентичен с нативным казеином молока. При этом происходит удаление кальция, который может быть выведен и иначе, например посредством оксалата аммония (v. Slyke и Baker). Порошок казеина нерастворим в воде и в растворах нейтральных солей; но он легко растворим в 1%-ом растворе NaF , оксалата аммония и оксалата калия, в растворе KCN , в щелочных солях летучих жирных кислот (масляной, валериановой). По Slyke и Bosworth казеин является 8-основной кислотой.

¹⁾ Bull. Soc. chem., XLV—XLVI, 665, 1929; Comp. rend. Acad. Sc., 188, 109 (1929).

²⁾ Journ. biol. Chem., 46, 167 (1921).

Величина молекулярного веса казеина зависит от способов его получения и способов определения. Криоскопически в феноле с CaCl_2 молекулярный вес был определен больше чем в 10 000. По новейшим измерениям Cohn, Hendry и Prentiss посредством осмотического метода казеин имеет молекулярный вес 192 000, т. е. выше во много раз всех прочих протеинов. Linderström и Lang считают казеин гетеромолекулярным телом, в котором отдельные компоненты не поддаются разделению. Опыты К. Linderström и Lang'a показали, что казеин можно фракционированием разделить на практически неограниченное количество фракций¹⁾. Применяя ультрацентрифугальный метод определения скорости седиментации, Th. Svedberg обнаружил, что казеин состоит из смеси протеинов с различными молекулярными весами, от 75 000 и 100 000 до 188 000 и 370 000.

По своему аминокислотному составу казеин сильно отличается от всех других протеинов, протеидов и протеиноидов.

При кислотном гидролизе выявлены следующие аминокислоты (мы их даем в ряде расположенном от высших процентных содержаний к наименьшим):

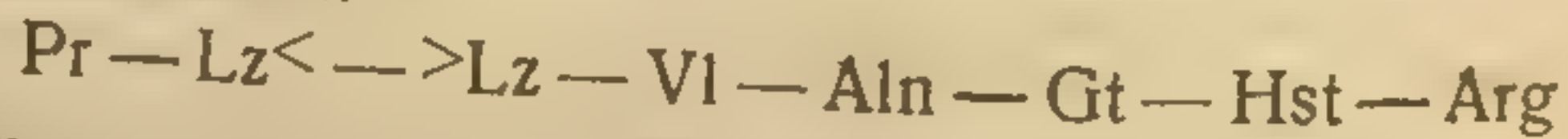
Gt	Gt°	VI<	Lz<	Lys	ФI°	Arg	Asp	ФI°	Hst	Aln	
21,77	10,50	7,93	7,92	7,72	5,70	4,84	4,10	3,88	3,39	1,85	
		— YI	—>Lz	Gz	Aln°	Zz	— глюкоиды				
			1,70	1,43	0,45	0,43	0,02	0%			

Казеин является типичным глутипротеидом, напоминая некоторые растительные белки.

Но кроме вышеупомянутых аминокислот в составе казеина обнаружены еще аминокислоты с числом углерода выше 7 принадлежащей к 13-ой группе (см. стр. 140) и серусодержащую диаминокислоту $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{SO}_4$.

Из пептидов казеин содержит: лейцил-*d*-глутаминовую кислоту и дитриптофилаланин; кроме того из казеина были выделены следующие циклопептиды: циклолейцинвалин, циклоизолейцинвалин, циклотирозилпролин, циклопролилпролиллейцин.

При действии азотистой кислоты казеин превращается в дезаминоказеин, лишенный тирозина и лизина, и содержащий следующие аминокислоты.



Казеинокирин состоит из 1 Arg, 2 Gt, 1 Gt° и 2 Gl. Picé и Tsan-Quo-Chen при разложении казеина с HCl в присутствии метилаля $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ и последующей перегонке с CaO получили пиридин, 2-6-диметилпиридин, хиннуклеиновое производное, изохинолин, 4-метилизохинолин и диметилизохинолин.

Казеин имеет большое практическое значение, как материал для пластических масс, как водоупорный клей, а главное, в области сыроварения. В 1926 году мировая продукция сыра достигала 307 800 тонн.

Сыр есть молоко, из которого удалена часть воды с растворенными в ней солями, молочным сахаром и растворимым белком, измененное воздействием химозина, бактерий или плесеней.

¹⁾ C. R. Lab. Carlsberg, 17, 9 (1929).

Для по-
познакомит
теолитическ
Казеин р
но даже в
выделяет у
казеин рас
разбавленно
казеин и фо
при чем при
цвет. Аналог
творе произ
солей со сл
1,07% (нейтр
рима в воде
натрия. При
рует, но вы
большого ко
раствора, не
Осажденный
уксусной. Пр
два вещества
на изоказеин

Особенно
ношению к л
химозином и
в присутствии
не содержащ
изменяет каз
известковой
обладающей
иметь место
только для в
стадии: 1) пр
свертывание
ляция казеин
расщепления
превращаетс
кальция, дру
остается в р
казеин при с
параказеина.
в два раза б
и параказеин
нению с казе
В кислой
тральной; а и
с образовани
зацию.

При осаж
рог, а при де
свойства в за
21 Садиков. К

Для понимания процессов сыроварения необходимо ближе познакомиться со свойствами казеинатов и их отношением к протеолитическим ферментам.

Казеин растворяется в воде не только в присутствии щелочи, но даже в присутствии углекислого кальция, из которого он выделяет углекислоту, превращаясь в казеинаты кальция. Если казеин растворить в известковой воде и прибавить к раствору разбавленной фосфорной кислоты до нейтральной реакции, то казеин и фосфат кальция остаются в коллоидном растворении, при чем присутствие фосфата кальция сообщает раствору белый цвет. Аналогичное удерживание фосфата кальция в водном растворе производит сахарат кальция. Казеин дает с кальцием ряд солей со следующим содержанием кальция: в 0,22% (кислая); 1,07% (нейтральная) и 1,78% (основная). Первая соль не растворима в воде, но растворима в 5% NaCl, превращаясь в казеинат натрия. При кипячении раствор казеината кальция не коагулирует, но выделяет пленку (пенка молока). В присутствии небольшого количества кислоты казеинат кальция выпадает из раствора, нейтральные соли, однако, задерживают осаждение. Осажденный казеин растворяется в избытке кислоты соляной или уксусной. При высушивании казеина при 100° он распадается на два вещества — на казеид, нерастворимый в слабых щелочах, и на изоказеин.

Особенно важно для сыроварения поведение казеина по отношению к лабу или сычужному ферменту, который называют еще химозином или реннином. Казеин коагулирует под влиянием лаба в присутствии солей кальция. С нейтральным раствором казеина, не содержащим известковых солей, лаб не дает осадка, но он вскоре изменяет казеин таким образом, что последующее прибавление известковой соли вызывает образование свернувшейся массы, обладающей свойствами сыра. Действие лаба на казеин может иметь место без наличия известковых солей; последние нужны только для выделения сыра. Процесс коагуляции протекает в две стадии: 1) превращение казеина под влиянием лаба; 2) видимое свертывание под влиянием солей извести (Hammarsten). Коагуляция казеина лабом в нейтральной среде представляет процесс расщепления казеина, при котором главная масса казеина (до 90%) превращается в параказеин и выпадает в виде параказеината кальция, другая часть казеина, имеющая свойства альбумозы, остается в растворе (сывороточный белок). Согласно Bosworth'у казеин при сычужном свертывании распадается на две частицы параказеина. Одно- и двуосновные соли параказеина содержат в два раза больше оснований, чем соответствующие казеинаты, и параказеин имеет вдвое меньший молекулярный вес по сравнению с казеином.

В кислой среде сычужное свертывание идет иначе, чем в нейтральной; а именно, оно сопровождается глубоким расщеплением с образованием пептонов; до 50% казеина испытывает пептонизацию.

При осаждении казеина молочной кислотой получается творог, а при действии лаба — сычужные сыры, имеющие различные свойства в зависимости от условий созревания. Лаб является

протеолитическим энзимом, и его действие не ограничивается только створаживанием молока, но ведет к образованию продуктов расщепления казеина.

Созревание сыра происходит тем быстрее, чем больше применяется лаба. В сычуге лаб находится совместно с пепсином, но оба эти энзима действуют вполне самостоятельно; лаб действует протеолитически при гораздо более низкой кислотности, чем пепсин. Большое влияние на направление, по которому идет созревание сыра, оказывает кислотность. Кислотообразующие бактерии (молочно-кислотный стрептококк, *Bact. casei* и др.), вызывают разизвесткование казеина, который становится растворимым в 5% растворе поваренной соли. При созревании различных сортов сыра казеин испытывает распад или пептонизацию, при чем большее или меньшее количество азотистых веществ превращается в пептоны, аминокислоты и аммиак¹⁾.

Селениат натрия оказывает благоприятное стимулирующее влияние на плесени, применяемые в сыроварении (*Pen. Roqueforti*).

Процесс приготовления сыра в общих чертах состоит в следующем:

Молоко, обладающее определенными показателями сыропригодности (химический состав, физические свойства, микрофлора) подвергается выдерживанию в теплом месте, при чем происходит так называемое созревание, т. е. размножение молочнокислых бактерий. Затем молоко нагревается до 55—65° и обрабатывается сычужной закваской, которая готовится посредством настаивания сычугов телят на шотте (сепарированная, отварная и сквашенная молочная сыворожка, которая содержит молочный сахар и соли). При действии сычужного фермента образуется сычужный сгусток, так называемое калье. Это калье освобождается по возможности от сыворожки, для чего иногда применяют вторую варку (швейцарский сыр). Калье разрезается особыми ножами, и сырная масса, состоящая из разрезанного калье, жира и сыворожки (густая текучая масса), вымешивается при прибавлении чистой культуры и в зависимости от сорта сыра, который желают изготовить. Затем следует обработка сырной массы в котле, формование, прессование, посолка сыра; наконец, сыр поступает в сырные подвалы для выдерживания и дозревания. Во Франции вырабатывается свыше 160 сортов сыра.

Сыры с дефектами могут быть превращены в особый сорт сыра, так называемый плавленый сыр. Сырная масса размалывается и варится в котлах, при чем она превращается в сироп; последний разливается в формы и после остывания дает мягкий плавленый сыр²⁾. Нежирные, тощие сыры, имеющие резиновую консистенцию могут быть обогащены животными или растительными жирами в процессе плавления.

16. Изменчивость протеидов.

В нативном состоянии „живые протеины“ всегда находятся в виде весьма сложных смесей из „простых“ белков, составляя агрегацию из множества компонентов. Однако представляется более вероятным, что на самом деле простых белков как таковых вовсе не существует, или они являются препаративными новообразованиями, а мы имеем дело с химическими группировками, сочетанными в комплексные построения, напоминающие про-

¹⁾ Orla-Jensen. Die Bacteriologie in der Milchwirtschaft, 1913. P. Mazé P. I. Mazé, и R. Anxionnez. Comp. rend. Soc. biol. 112, 423 (1933). L'évolution de l'industrie fromagère. Influence de la fermentation lactique réglée sur les qualités des fromages.

²⁾ E. Gasser, Internat. Rev. of Agric. № 5, 1932. F. Notbohm, Zur Beurteilung von Schmelzkäse. Zeitschr. für Unters. der Lebensmittel, 64, 20 (1932).

теиды, при чем протеиновые комплексы, имеющие основные свойства, насыщаются протеиновыми комплексами с кислотными свойствами. При этом нужно иметь в виду текучесть как циклического строения, так и аминокислотного состава протеиновых комплексов или протеинов, и крайнюю степень недолговечности или лабильности, выражающейся в том, что под влиянием, казалось бы, самых незначительных влияний белок испытывает денатурацию, или глубокое изменение физических свойств, что прежде всего отражается на парадоксальном повышении агрегации и молекулярного веса. Протеиды и полипротеиды, являясь носителями множества простетических групп, повидимому, обладают еще большей текучестью состава и служат как бы переходными фазами по пути от протеина к протеиноиду. Нагружаясь все в большей степени, например, глюкозными или липидными группами, протеиды осуществляют превращение белка в сахар и превращение белка в жир; глюкоза, или сахарификация и липидация протеидов стоят в аналогии с минерализацией (кальцинацией) и цистицином (ороговением) белка, наблюдаемыми в прижизненных условиях.

Новейшие работы Тодакого и др. показали, что изолированные простые белки, например, глутенин, глицинин, глиадин, оризанин, будучи снова подвергнуты экстракции водой, раствором поваренной соли, спиртом, щелочью, могут быть разделены на фракции, сильно отличающиеся между собою по физическим показателям (растворимость, удельное вращение, изоэлектрическая точка) и по химическому составу (содержание золы, серы, диамино-кислот и т. д.). Таким образом, способность разделения простых белков на альбумины, растворимые в воде, и на глобулины, растворимые в солевом растворе, не является неподвижным свойством белка, а выражает лишь одну из форм препаративного изменения, ибо, в зависимости от условий, так называемый глобулин может стать так называемым альбумином и наоборот. Целесообразнее, повидимому, отказаться от понятия простого белка и все протеины считать сложными протеидными комплексами или комбинациями агрегатов пептопротеидного типа.

Л и т е р а т у р а.

Протеиды

- R. Willstätter. Untersuchungen über Enzyme, I—II 1928.
 Siegfried. Die Karbaminoreaktion.
 O. Hammarsten. Lehrbuch der physiologischen Chemie, 1928.
 E. Abderhalden. Lehrbuch der physiologischen Chemie, 1931.
 J. Pryde. Recent advances in biochemistry, 1930.
 E. Abderhalden. Proteide. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden Abt. 1. Teil 8. Berlin, 1922.
 R. A. Gortner. Outliner of Biochemistry, 1929.
 В. Садиков. Химия жизни, II, 1928.
 Barkroft. Atmungsfunktion der Blutes I; Hämoglobin II, 1929.
 Mann. Chemistry of the Proteids. London, 1906.
 R. Willstätter und A. Stoll. Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin, 1913.
 E. Fischer. Untersuchungen in der Puringruppe. Berlin 1907.
 W. Jones. Nucleic acids, their chemical properties and physiological conduct. New-York 1920.
 P. A. Levene, и L. W. Bass. Nucleic acids, 1931.

Биохимия растений

- A. Stoll. Ein Gang durch biochemische Forschungsarbeiten. 1933.
Czapek. Biochemie der Pflanzen.
K. Harvey. Plant physiological chemistry.
L. Rosenthaler. The chemical investigation of plants. 1930.
H. Spoeher. Photosynthesis. New-York., 1926.

Свойство казеина

- K. A. Gortner и Sutermeister. Casein and its industrial applications. New-York.
E. Tague. Казеин, его приготовление, химия и техника применения 1931.
А. Королев. Основы практического сыроделия. 1930.
С. Парашук. Молоководение. 1930.
С. С. Перов. Казеиновая кислота (Растворители и коагуляторы казеина, Способ количественного определения казеина в молоке. О тождественности белков молока. О состоянии казеиновой кислоты в растворе. О кристаллизации казеиновой кислоты). Москва, 1931.

1. Би

Биодер
превращения
в недрах жив
торов; в знач
точные проду
деятельности
в зависимости
(удаляться) из
К экскретам о
гаемые прочь
логического з
шей части то
дуктов биохим
дятся в виде п
Выделения по
покрова в суш
ний, продукта
отделения, им
чение для орг
для народивши
добычи пищи.
содержат не
вещества, вход
их от экскрето
(отделяться) м
млечными жел
молока, муцин
сальных желе
внешнюю сред
чение. Инкрети
щими протоко
служат для
из веществ ал
ния (адреналин
гормональные
секретами, на
высших живот
ской жабы. Ин
ваться могут э
ные энзимы).
сложные прод

ШЕСТАЯ ГЛАВА.

1. Биодериваты аминокислот и протеинов.

Биодериватами называются разнообразные продукты превращения жизненного субстрата организмов, произошедшие в недрах живого вещества и под влиянием биодинамических факторов; в значительной мере к биодериватам относятся промежуточные продукты обмена веществ (метаболиты). Продукты жизнедеятельности на различных ступенях биохимического процесса в зависимости от вида живого вещества могут элиминироваться (удаляться) из организма в виде экскретов, секретов или инкретов. К экскретам относятся выделения многочисленных веществ, извергаемые прочь из организма и не имеющие для него никакого биологического значения. Этого рода вещества являются по большей части токсичными или образовались из токсических продуктов биохимического превращения, при чем нередко они выводятся в виде производных, возникших путем вторичного синтеза. Выделения почек, слизистой оболочки толстых кишек, кожного покрова в сущности являются продуктами железистых отделений, продуктами секреции. К секретам принадлежат железистые отделения, имеющие какое-либо биологическое значение и назначение для организма: например, молоко, как пищевой материал для народившихся особей, змеиные и другие яды, как средства добычи пищи. Секреты по своему составу весьма сложны и содержат нередко вещества не менее разнообразные, чем вещества, входящие в состав живого организма, что отличает их от экскретов, более простых по составу. Сецернироваться (отделяться) могут белковые вещества (белковыми железами, млечными железами), полиглюциды (лактоза и другие глюциды молока, муцины и мукоиды), липиды (жиры молока, продукция сальных желез, смазочные железы). Секреты отделяются во внешнюю среду и всегда имеют внешнее биологическое назначение. Инкреты суть продукты, отделяемые железами, не имеющими протоков; продукты инкреции не выводятся из организма, служат для стимуляции биохимических реакций и состоят из веществ алкалоидного типа и протеиногенного происхождения (адреналин, тироксин, спермин, инсулин и разного рода гормональные вещества). Иногда инкретные вещества бывают секретами, например, адреналин, отделяемый надпочечниками высших животных, встречается в секрете кожных желез китайской жабы. Инкретироваться, сецернироваться и экскретироваться могут энзимные вещества (белковые, глюцидные и липидные энзимы). Этого рода энзимные биодериваты, равно как сложные продукты вторичных синтетических преобразований белков и сахаридов (протеиноиды и гиалогениды), не входят

в рассмотрение в пределах данной главы, которая имеет в виду преимущественно изучение биодериватов более простого строения, образовавшихся из продуктов гидролитического или окислительного распада протеинов.

2. Окисление аминокислот на угле Теория Warburg'a.

Аминокислоты, образующиеся при расщеплении протеинов крепкими минеральными кислотами (25% H_2SO_4 ; 30% HCl), являются веществами весьма стойкими по отношению к кислотам, не испытывая распада при повышенной температуре и в течение продолжительного времени (24 часа и более). По отношению к некоторым ферментам однако аминокислоты ведут себя как непрочные соединения, легко утрачивая аминогруппу и карбоксил. О. Warburg и E. Negelein показали, что и без наличия специальных ферментов аминокислоты (цистеин, тирозин, лейцин) представляют собою непрочные вещества, испытывающие глубокий распад под влиянием кислорода при температуре в 18° , если присутствует уголь, создающий большую поверхность соприкосновения аминокислоты с кислородом. Вещества, способные при обыкновенной температуре поглощать кислород и испытывать окислительный распад, называются аутоксидабными (самоокисляющимися). Феномен аутооксидации (самоокисления) имеет много аналогий с явлением дыхания. В водном растворе цистеин при пропускании тока кислорода превращается в цистин, при чем поглощается полмолекулы кислорода. Окисление обусловлено наличием сульфгидрильных групп, которые составляют аутоксидабный компонент всякого живого вещества (F. Hopkins). Эта реакция однако парализуется при прибавлении одной молекулы синильной кислоты, действующей наркотически. Ближайшее выяснение механизма самоокисления цистеина показало, что при этом принимают участие ничтожнейшие следы металла, меди или железа (0,001%), и что парализующее действие синильной кислоты на „дыхание“ цистеина обусловлено связыванием металла синильной кислотой; совершенно чистый цистеин не испытывает аутооксидации.

KCN в количестве $\frac{1}{200}$ до $\frac{1}{10000}$ моля не задерживает дыхательного процесса у инфузорий; прибавление соли железа не увеличивает потребления кислорода (Ch. Shour и J. Boykin).

Аминокислоты способны прочно удерживаться животным углем; например, из 100 куб. см 0,03%-го раствора цистина 1 г кровяного угля захватывает около 60% аминокислоты. При взбалтывании раствора цистина с углем при доступе кислорода цистин окисляется, распадаясь на углекислый газ, воду, аммиак и серную кислоту.

Подобного же рода окисление в присутствии угля и кислорода показывают тирозин, лейцин и другие аминокислоты (O. Warburg)¹⁾. Если разные аминокислоты привести с кровяным углем в состояние сорбционного равновесия и измерять коли-

¹⁾ O. Warburg. Ueber die katalytischen Wirkungen der lebendigen Substanz, Berlin, 1928; H. Wieland. Journ. chem. Soc. London 1931, 1055; L. B. Haldane. Nature, 128, 175 (1931); H. Wieland. On the mechanism of oxidation, New

чества кислород
то наблюдаются
аминокислоты.
раствором лейци
в равновесии с
констант абсорб
Найдены следу
Alp — 2,8, VI <—
Отравленный
по отношению
окислительный р
посредством HCN
нимает участия;
ностные веществ
Каталитическо
помимо констант
в кровяном угле
находится в любой
между молекуляр
механизм железн
железа в окисное
скому соединению
состояния. Согла
при дыхании явля
и реакция окислен
кислородом; кисло
не действует, и есл
кое поглощение кис
HCN представляет
(K. Lang¹⁾). Молоды
деляют HCN (M. M
зывает в них ож
(сальтантов) (Надс
Окислительные
клетки осуществля
как это имеет м
станциями передач
ферменты, оксидазы,

3. Отношение пр

В то время, как п
менее интенсивно пр
них, не лишают их а
а также тканевые
дезаминирование и
чально образование и
Haven, 1932. B. Kisch.
27, 759 (1933). R. W
Biochem. II, 1933.
¹⁾ Biochem. Zeit. 263
²⁾ Zeitschrift für Fe

чества кислорода, поглощаемые в минуту одним граммом угля, то наблюдаются большие различия в зависимости от природы аминокислоты. Уголь, находящийся в равновесии с $1/10000$ норм. раствором лейцина поглощает в 50 раз больше кислорода, чем в равновесии с раствором гликоколя. Эти различия зависят от констант абсорбции аминокислот углем (E. Abderhalden и Fodor)¹). Найдены следующие константы абсорбции: для Gl — 3,0, для Aln — 2,8, VI[<] — 19, Lz[<] — 60, для Lz (норлейцина) — 200.

Отравленный уголь не лишается своей адсорбирующей силы по отношению к аминокислотам (Warburg и Brefeld), однако окислительный распад аминокислот прекращается в отравленном посредством HCN и H₂S угле. При аминолизе кислоты они не принимают участия; отравители угля влияют только как поверхностные вещества (K. Wunderly).

Каталитическое действие угля при окислении аминокислот помимо константы абсорбции обусловлено присутствием железа в кровяном угле. Железо является катализатором дыхания, оно находится в любой живой клетке. Оно вызывает ускорение реакции между молекулярным кислородом и органическими молекулами; механизм железного катализа состоит в переходе закисного железа в окисное и в передаче окисного кислорода органическому соединению, при чем происходит регенерация закисного состояния. Согласно теории дыхания Warburg'a, окислителем при дыхании является молекулярный кислород, а не атомный, и реакция окисления происходит между железом и молекулярным кислородом; кислород на органическое вещество непосредственно не действует, и если железо связать с синильной кислотой, то всякое поглощение кислорода органическим веществом прекращается. HCN представляет собою обычный продукт межточного обмена (K. Lang¹). Молодые плодоносцы гриба *Marasmius oreades* выделяют HCN (M. Mirande). 5% KCN не убивает дрожжи, но вызывает в них ожирение или возникновение новых штаммов (сальтантов) (Надсон).

Окислительные процессы в биоорганическом субстрате живой клетки осуществляются за счет интрамолекулярного кислорода, как это имеет место при аноксобиозах. Промежуточными станциями передачи кислорода являются особые окислительные ферменты, оксидазы, пероксидазы, каталазы и редуказы²).

3. Отношение протеинов и аминокислот к микробным ферментам.

В то время, как пищеварительные ферменты расщепляя более или менее интенсивно протеины до аминокислот, не разрушают последних, не лишают их аминогрупп и карбоксилы, микробные ферменты, а также тканевые эндоферменты (десмоферменты) производят легко дезаминирование и декарбоксилирование аминокислот, первоначально образовавшихся при действии протеолитических ферментов.

Haven, 1932. B. Kisch. Fermentforschung, 13, 433 (1932); H. Tarr. Biochem. Journ., 27, 759 (1933). R. Wurmser. Biological Oxidations and Reductions, Ann. Rev. Biochem. II, 1933.

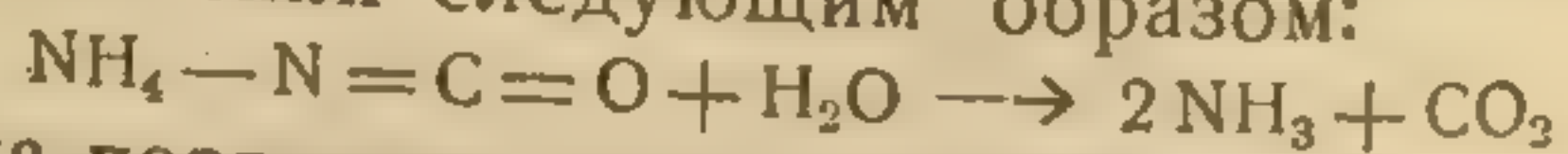
¹) Biochem. Zeit. 263, 262 (1933). Comp. rend. Ac. Sc. 194, 2324 (1932).

²) Zeitschrift für Fermentforschung, 2, 151 (1918).

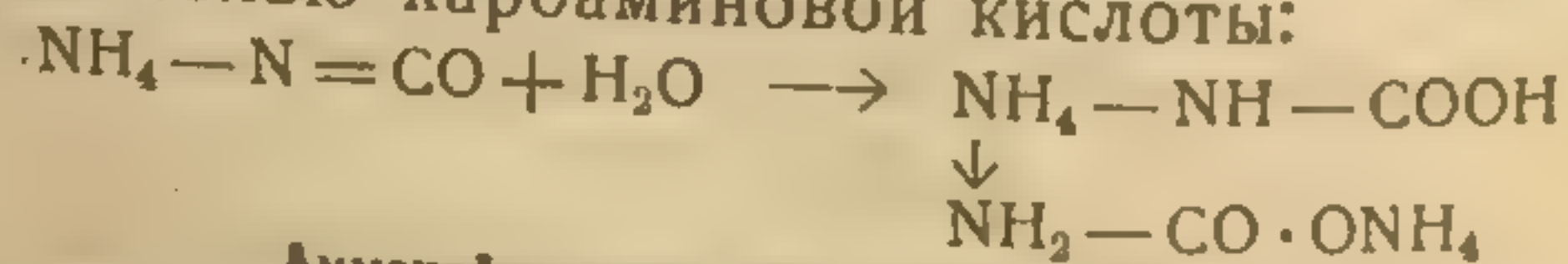
Эти явления были обнаружены при гниении мяса и других белковых веществ, при чем распад приводил к появлению летучих и нелетучих аминов и кислот; среди нелетучих аминов были встречены вещества алкалоидного характера, обладающие токсическими свойствами; они получили название птомаинов и лейкомаинов (Brieger). При заражении стерильных растворов тех или иных протеинов (желатины, фибрина, кровяного альбумина и т. д.) чистыми культурами бактерий (*Proteus*, *Sarcina*) или плесеней (*Aspergillus*, *Penicillium*) наступает энзиматический распад субстрата, приводящий к многочисленным продуктам вторичного превращения первоначально образовавшихся аминокислот; но возможны еще два пути возникновения особых продуктов микробного разложения: 1) пептиды, испытавшие декарбоксилирование или дезаминирование; 2) циклопептиды, непосредственно преобразующиеся в гетероциклические алкалоидные производные. В этом отношении однако в настоящее время еще очень мало известно.

В большей степени изучены продукты превращения отдельных аминокислот под влиянием тех или иных микробов, при чем удалось выяснить те реакции, по которым протекает образование жирных кислот, оксикислот, кетокислот, непредельных кислот, аминов, диаминов, амидов, нитрилов, спиртов, и кетонов из аминокислот.

Прежде чем приступить к рассмотрению этих реакций, мы остановимся на происхождении углекислого газа и аммиака, бурно выделяющихся из зрелых биолизатов или биолитически разложенных микробами белковых сред, на которых они вегетировали в течение многих недель или месяцев. Желатиновый студень после стерилизации инфицированный (зараженный) микробами протеуса испытывает разжижение, распространяющееся постепенно в глубину всей массы. Если к биолизату прибавить раствора сернокислой меди или другой соли тяжелого металла, или если биолизат вскипятить, то наблюдается бурное выделение углекислого газа и аммиака, при чем на 1 частицу CO_2 приходится 2 частицы NH_3 . Распадается какое-то нестойкое соединение, повидимому, аммонийная соль изоциановой кислоты, разлагающаяся при кипячении следующим образом:



Эта реакция на первоначальной стадии дает продукт изомерный с аммонийной солью карбаминовой кислоты:



Аммонийная соль карбаминовой кислоты.

Изоцианат аммония, повидимому, возникает из карбаминовой кислоты путем таутомерной перегруппировки; карбаминовая же кислота входит в строение некоторых протеинов в виде карбаминильного остатка (См. III глава, стр. 142). ¹⁾

При перегонке биолизатов с водой в присутствии щелочи образуются летучие амины, возникающие при разложении

¹⁾ Matsunosuke Kitagawa и Shinichi Mononobe. Journ. Agr. Chem. Soc. Japan. 9, 845 (1933); Chem. Abst. 28, 1021, 2678 (1934) (строение каналина $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} \cdot \text{NH}_2 - \text{COOH}$ или α -амино γ -аминокси-масляная кислота)

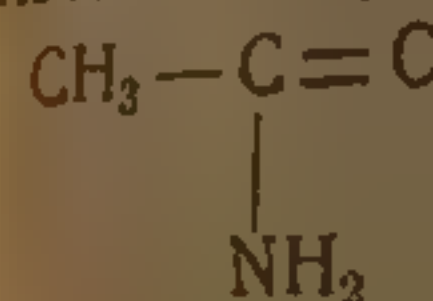
нитрилов ж
ние:

Например, в
изомерная α -
или присое
и образуется

Последняя, т
в амид и в
 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C}$
Нитрил обмы

Метилизоциан
в биолизатах
углекислый г

Возникновени
яснить следук



Возможнос
зана Upson и Т
способном из
Все аминок
из цистина от

4. Различны

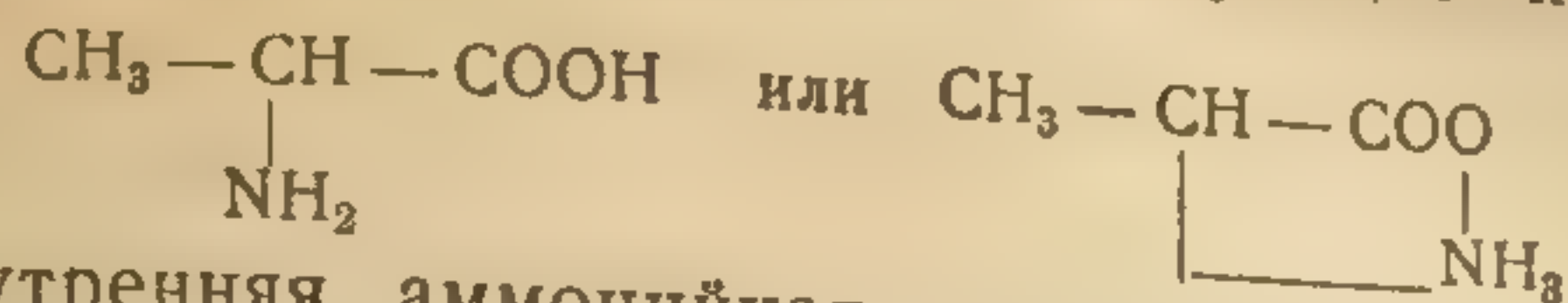
Под влия
слоты могут

а) Гидро

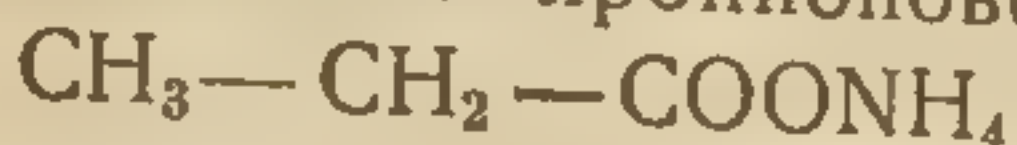


¹⁾ В. С. Са
²⁾ В. Kisch
ние аминокислот
Soc. Biol. 113, 37

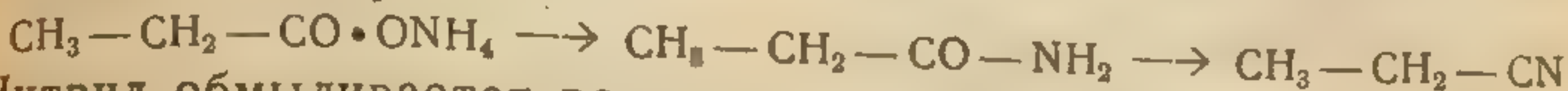
нитрилов жирных кислот, имеющих следующее происхождение:



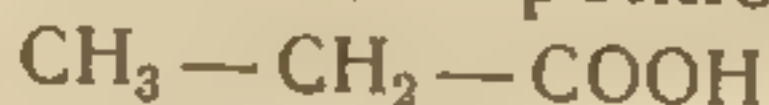
Например, внутренняя аммонийная соль пропионовой кислоты, изомерная α -аминопропионовой кислоте, испытывает редукцию или присоединение двух атомов водорода с разрывом цикла, и образуется аммонийная соль пропионовой кислоты:



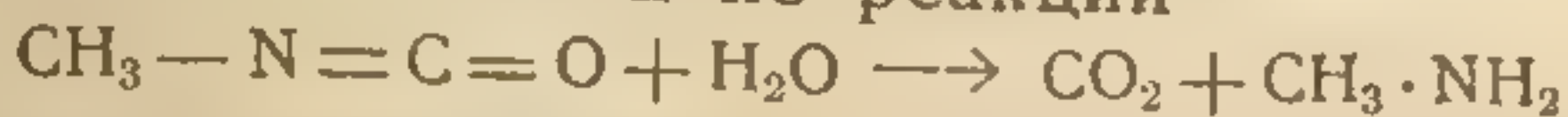
Последняя, теряя последовательно две части воды, переходит в амид и в нитрил:



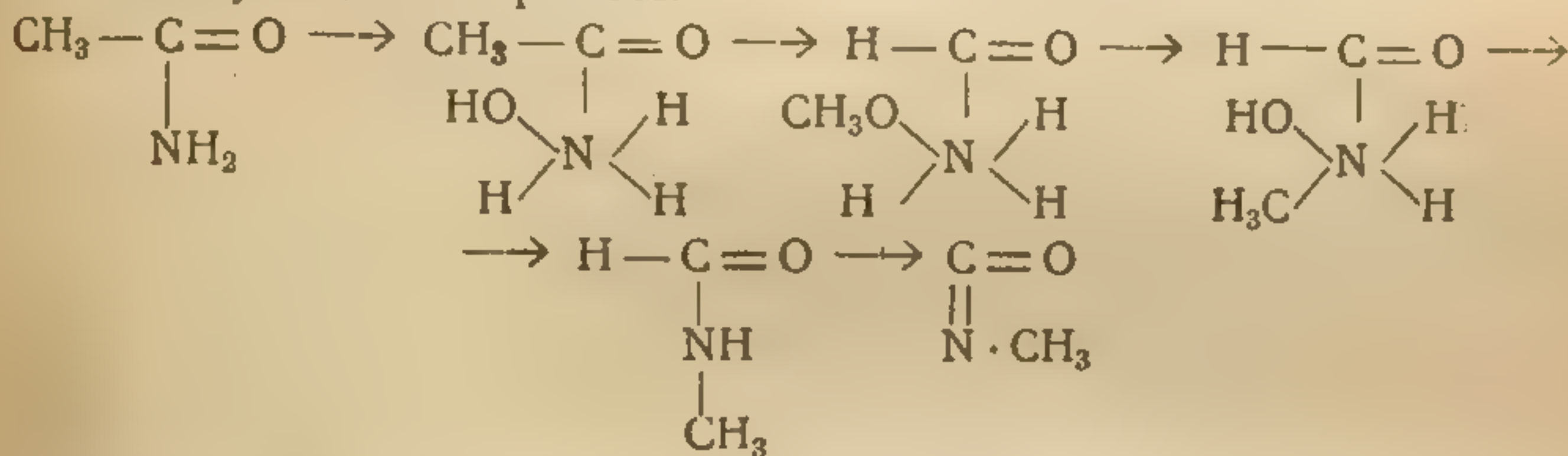
Нитрил обмыливается водою до пропионовой кислоты:



Метилизоцианат $\text{CH}_3 - \text{N} = \text{C} = \text{O}$, встречающийся, повидимому, в биолизатах желатины, при действии воды распадается на углекислый газ и метиламин по реакции



Возникновение метил-изоцианата из $\text{CH}_3 - \text{CONH}_2$ можно объяснить следующим образом:



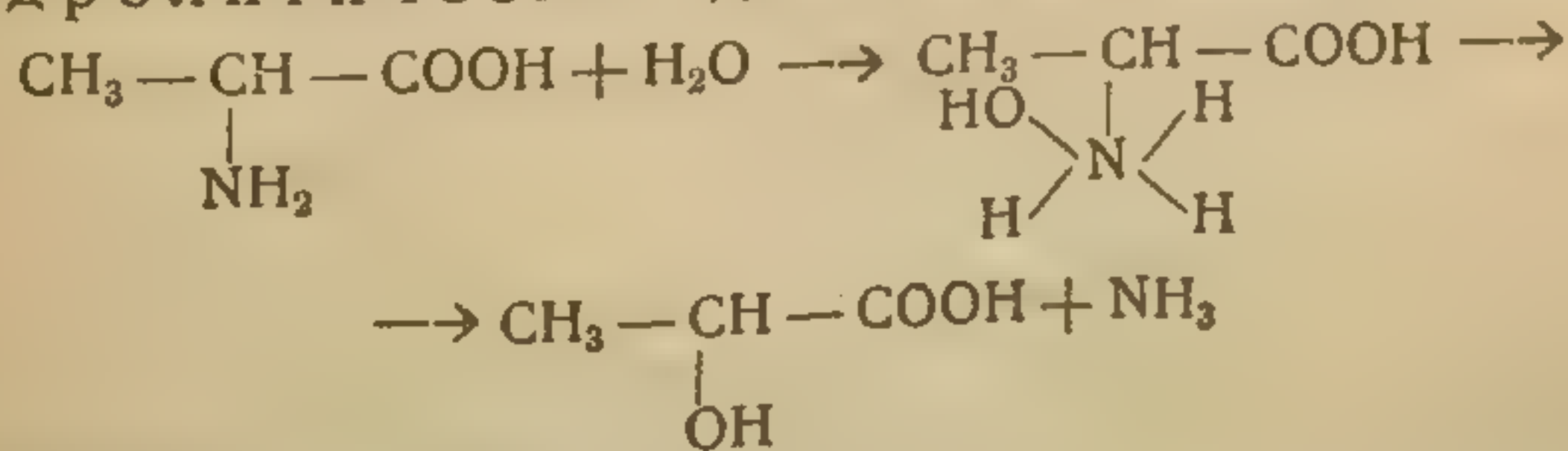
Возможность превращения нитрилов в имиды и обратно показана Upson и Thompson'ом на бензилцианиде: $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$, способном изомеризоваться в $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{C} = \text{NH}$ ¹⁾.

Все аминокислоты при облучении радоном отщепляют аммиак, из цистина отщепляется также H_2S_2 .

4. Различные способы биодинамического разложения аминокислот. ²⁾

Под влиянием микробных и тканевых энзимов аминокислоты могут испытывать следующие типы превращений:

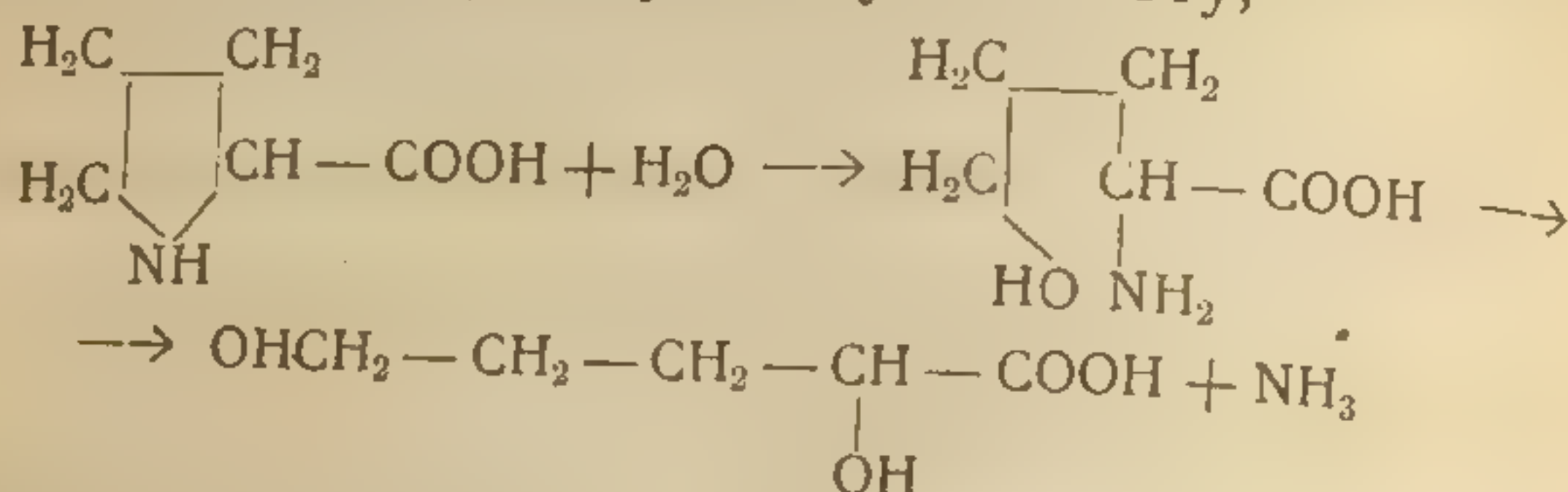
а) Гидролитическое дезаминирование.



¹⁾ В. С. Садиков. Химия жизни, II, 223.

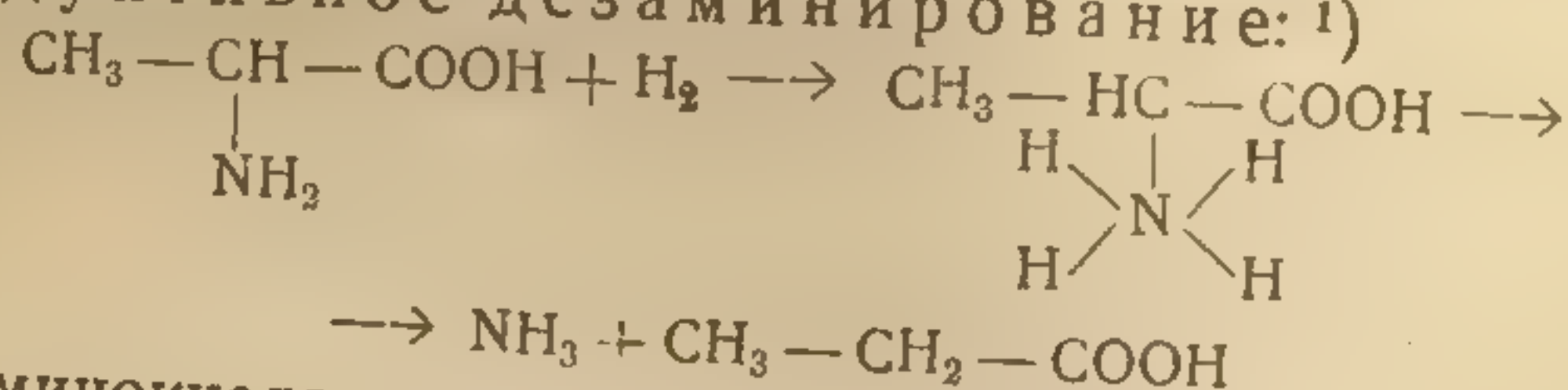
²⁾ В. Kisch. Fermentforschung 13, 433 (1932). Каталитическое дезаминирование аминокислот. Comp. rend. soc. biol. 114, 589 (1933). E. Aubel. Comp. rend. Soc. biol. 113, 37 (1933); E. Baug. Helvetica chim. Acta 15, 734 (1932).

Из α -аминокислот получают α -оксикислоты. К этой реакции способны лишь аминокислоты нормального ряда. Гликоколь дает гликолевую; аланин — этилиденмолочную; норвалин — α -оксивалериановую; норлейцин — α -оксикапроновую; серин — глицериновую; фенилаланин — фенилоксипропионовую; триптофан — индолилоксипропионовую кислоты. Пролин, не имеющий аминогруппы, первоначально испытывает разрыв пролинового кольца; затем переходит в α , δ -диоксинорвалериановую кислоту,



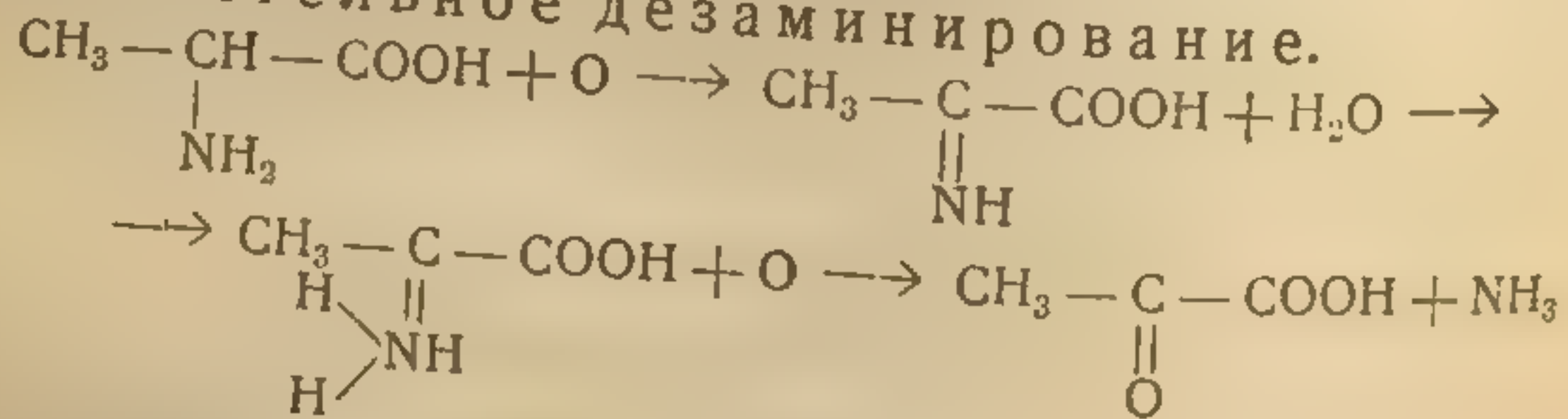
Аспарагиновая кислота при дезаминировании переходит в яблочную (оксиянтарную), а глутаминовая кислота в оксиглутаровую.

б) Редуктивное дезаминирование: 1)

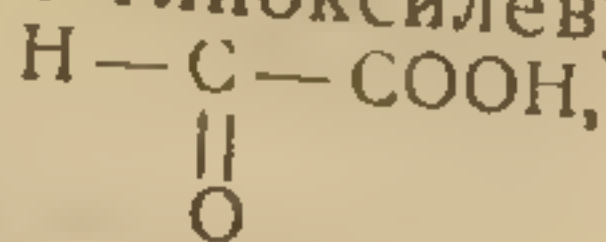


Из α -аминокислот получают жирные кислоты. Гликоколь дает уксусную; аланин — пропионовую; изовалин — изовалериановую; лейцин — изопропилпропионовую; серин — этиленмолочную (β -оксипропионовую); фенилаланин — фенилпропионовую; триптофан — индолилпропионовую. Пролин неспособен дезаминироваться. Аспарагиновая кислота дает янтарную, глутаминовая переходит в глутаровую.

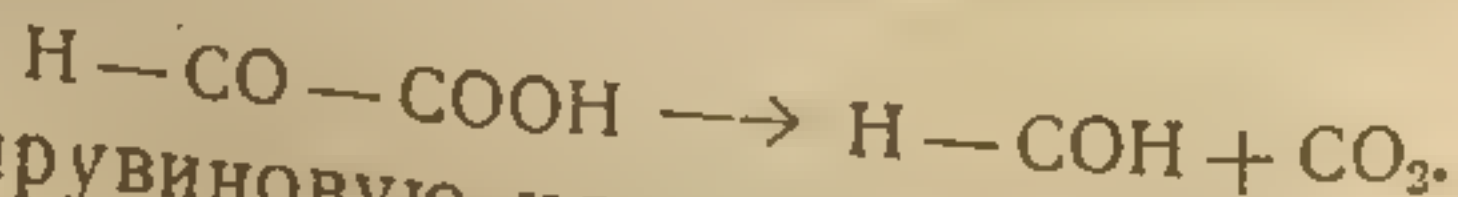
с) Окислительное дезаминирование.



Гликоколь превращается в глиоксилевую кислоту



которая распадается с образованием углекислого газа и муравьиного альдегида:

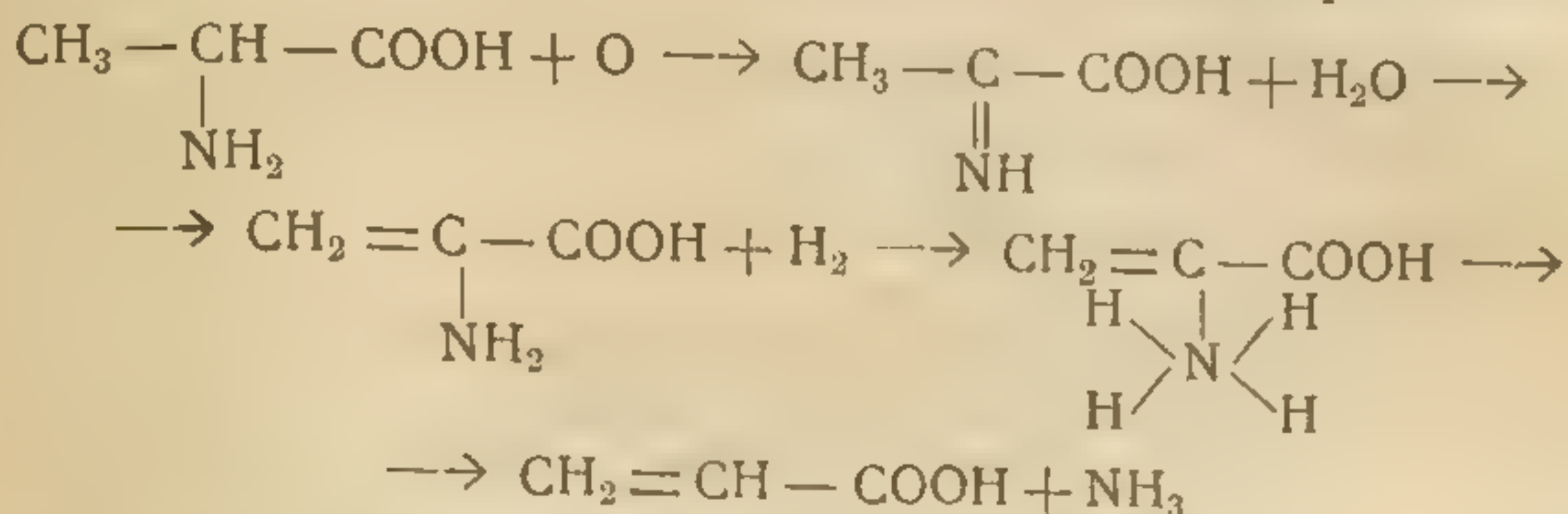


Аланин дает пирувиновую или пировиноградную кислоту, а из нее ацетальдегид, норвалин переходит в α -кетовалериановую кислоту.

¹⁾ Водород образуется при участии дегидрогеназ. Н. Wieland. Helv. chem. Acta, 15, 521 (1932). Биологические окисления суть реакции дегидрогенизации. Дрожжевая дегидрогеназа отщепляет водород от молочной кислоты и восстанавливает метиленовую синьку.

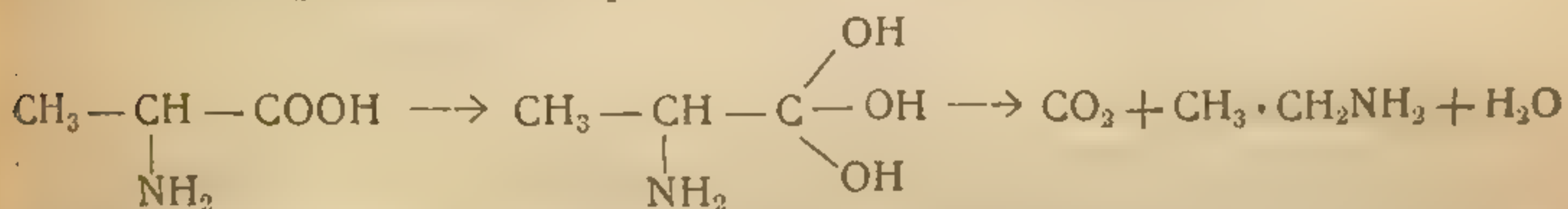
слоту и в бутиловый альдегид; норлейцин — в α -кетокaproновую и в амиловый альдегид. Аспарагиновая и глутаминовая кислоты при окислительном дезаминировании распадаются до CO_2 и NH_3 .
 d) δ -аминовалериановая кислота в организме превращается в β -аминоэтилметилкетон: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$, а также частично в валериановую кислоту. γ -аминомасляная кислота не испытывает в организме изменений (W. Keil)¹⁾.

е) Дегидрогенизационное дезаминирование.

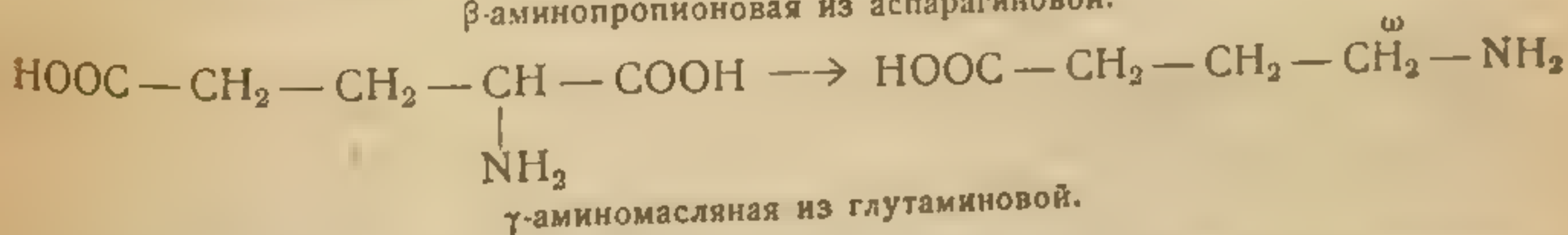
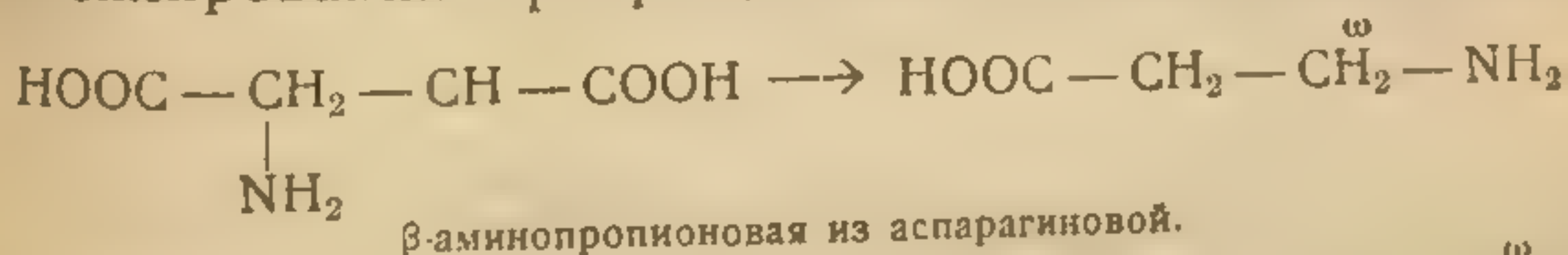


Аланин, например, превращается в акриловую кислоту. Гистидин переходит в имидазолилакриловую кислоту; аспарагиновая — в фумаровую.

ф) Декарбоксилирование аминокислот.

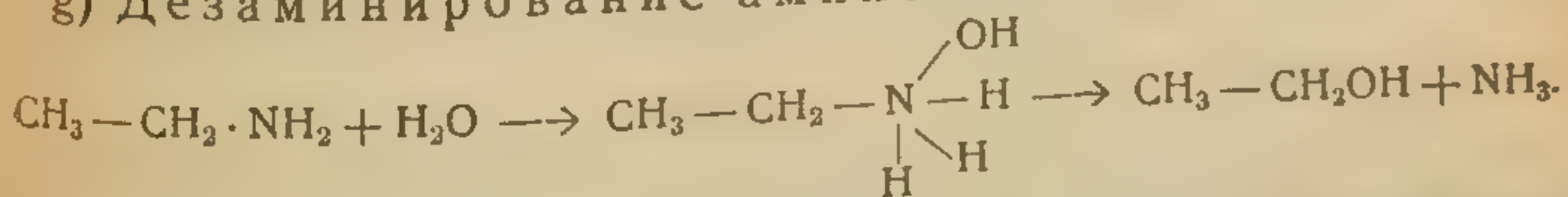


Из α -аминокислот возникают при отщеплении CO_2 амины. Гликоколь дает метиламин; аланин — этиламин; изовалин — изобутиламин; лейцин — изоамиламин. Дикарбоновые аминокислоты при декарбоксилировании превращаются в ω -аминокислоты:



При декарбоксилировании β -аланина образуется этиламин.

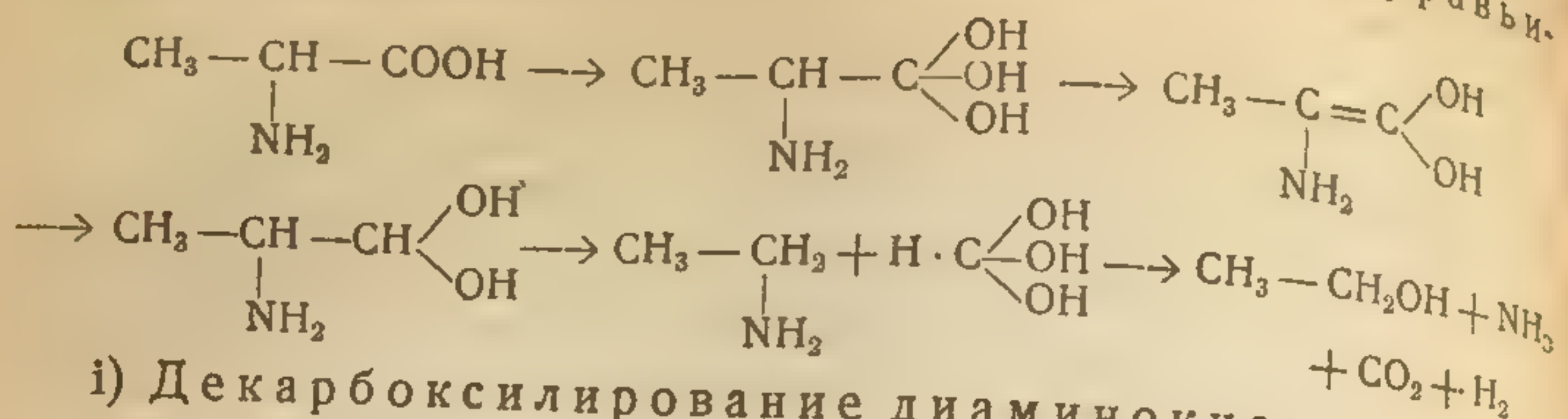
г) Дезаминирование аминов.



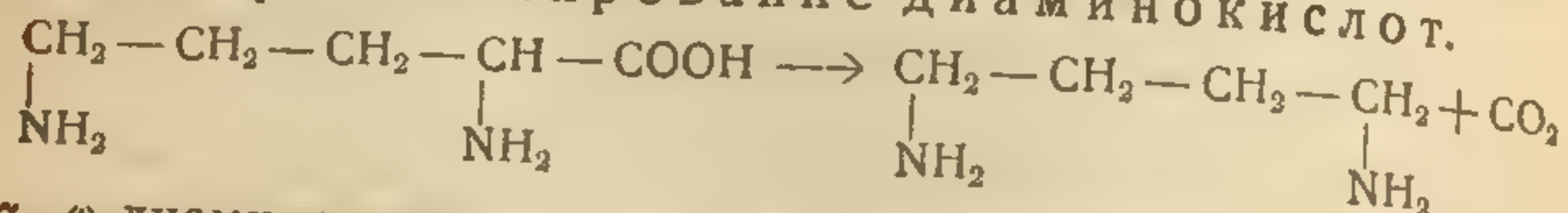
Из аминов образуются спирты. При одновременном декарбоксилировании и дезаминировании из гликоколя образуется метиловый спирт; из аланина — этиловый; из изовалина — изобутиловый; из лейцина — изоамиловый; из тирозина — тирозол (оксифенилэтиловый), из триптофана — триптофол; из гистидина — гистидол и т. д.

¹⁾ Zeit. physiol. Chem., 207, 248 (1932).

h) Дезаминирование с образованием муравьиной кислоты и алкоголя.



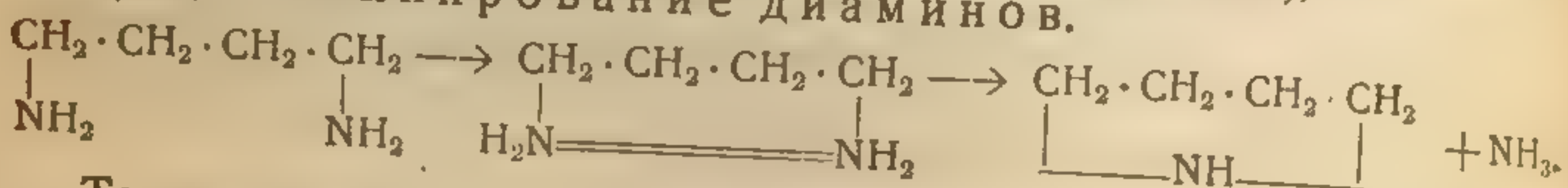
i) Декарбоксилирование диаминокислот.



α - ω -диаминовалериановая кислота (орнитин) дает тетраметилендиамин или 1,4-диаминобутан (путресцин).

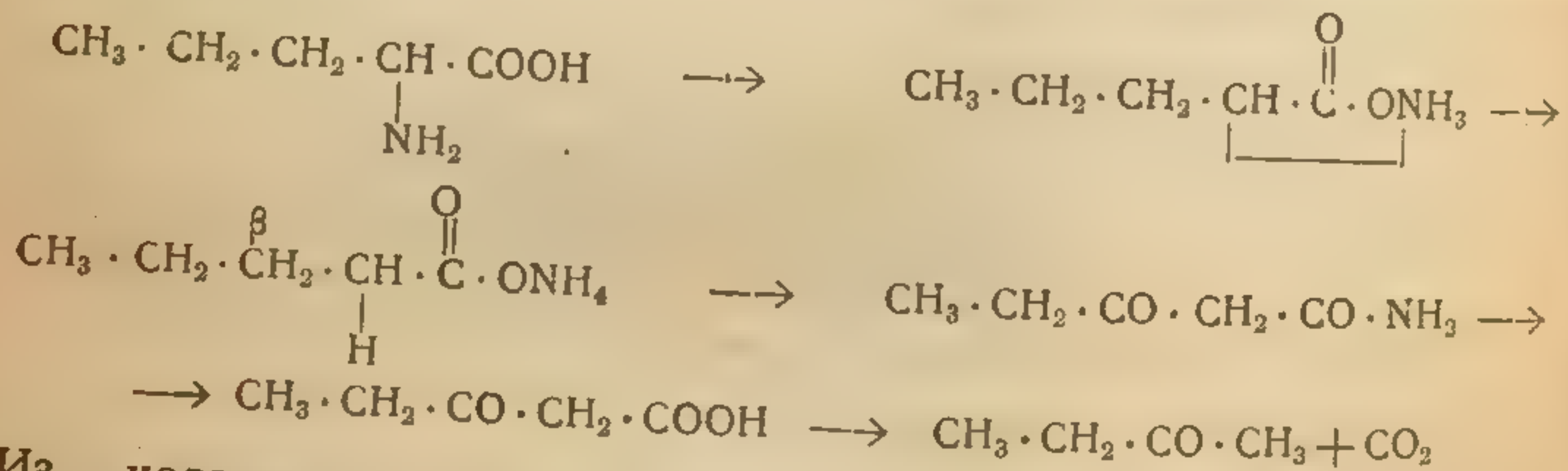
α - ω -диаминокапроновая кислота (лизин) переходит в пентаметилендиамин или 1.5-диаминопентан (кадаверин),

k) Дезаминирование диаминов.



Тетраметилендиамин приводит к образованию пирролидина, а пентаметилендиамин к пиперидину.

l) Одновременные оксидоредукция и дезаминирование.

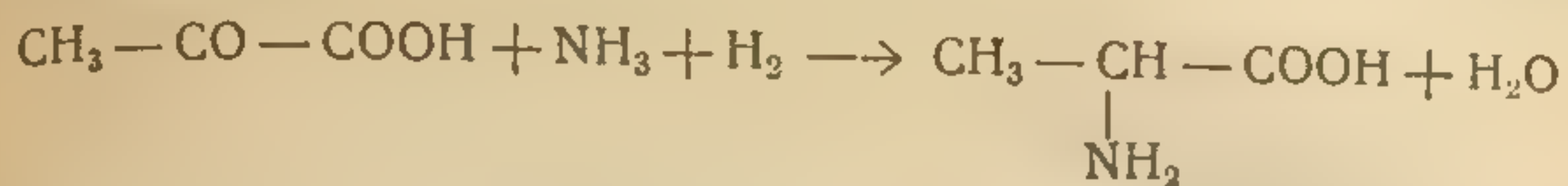


Из норвалина, путем его изомеризации во внутреннюю аммонийную соль валериановой кислоты после редукции этой последней, окисления в β -положении, превращения аммонийной соли в амид и затем в нитрил, после обмыливания нитрила в карбоксил и, наконец, после удаления карбоксила — получается этил-метилкетон.

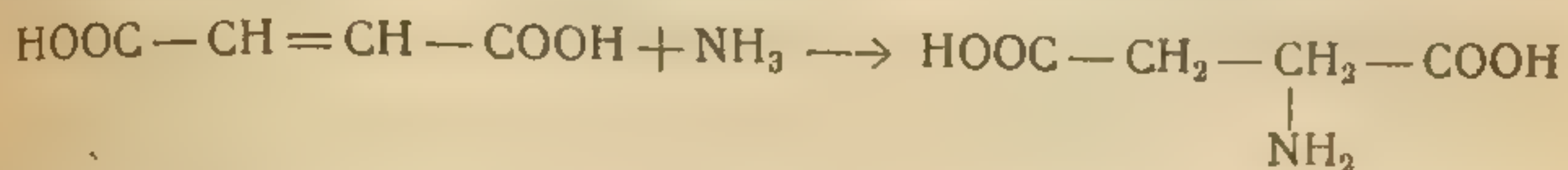
При действии микробных и тканевых энзимов на аминокислоты прежде всего происходит отбор стереонатуральных модификаций, которые подвергаются деспецификации, утрачивая аминогруппу и карбоксил и превращаясь в один из вышеописанных продуктов; антипод стереонатуральной модификации либо вовсе не атакуется энзимами, либо испытывает стереомеризацию в стереонатуральную форму, что осуществляется особыми энзимами, так называемыми стереокиназами.

Реакции дезаминирования и декарбоксилирования вызываются особыми энзимами, дезаминазами и декарбоксилазами; первые

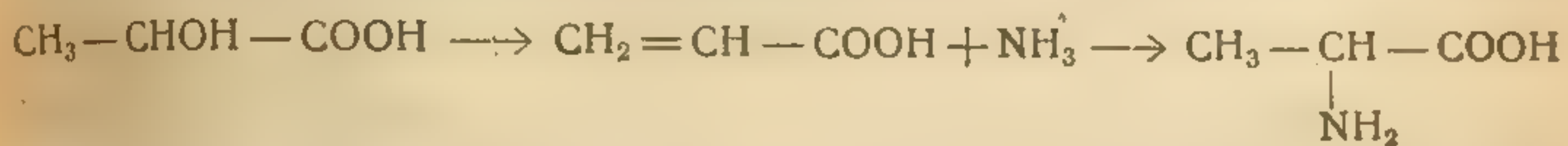
при известных условиях концентрации, действуя на кето-кислоты или на непредельные кислоты в присутствии аммонийных солей, ведут к аминированию их, т. е. являются возбуждателями обратной реакции. Таким образом, пирувиновая кислота, происшедшая при окислительном дезаминировании аланина, переходит вновь в аланин:



Фумаровая кислота с аммиаком дает аспарагиновую кислоту:



Молочная кислота, через стадию акриловой кислоты при действии аммиака переходит в аланин.



Обратного карбоксилирования аминов, равно как аминирования спиртов в организме не наблюдалось.

5. Продукты окислительного и редукивного превращения аминокислот в организме.

Биодериваты аминокислот, содержащих в своем строении циклические группировки, как-то: фенилаланин, тирозин, диоксифенилаланин, гистидин, триптофан, представляют особое значение, ибо они обладают выраженными алкалоидными свойствами.

Тирозин, а также фенилаланин в отличие от других ароматических соединений может до конца распадаться, „сгорать“ в животном организме; часть тирозина, превращается кишечными бактериями в фенол и фенолкарбоновую кислоту, фенолы спариваются с серною или с глюкуроновою кислотой. *Bacillus aminophilus intestinalis* переводит тирозин в тирамин; а дрожжи способны превращать тирозин в тирозол; последний наблюдается в моче кроликов при кормлении их тирозином и в моче собак, отравленных фосфором. Алькаптонурики не способны разлагать тирозин и фенилаланин, а превращают их в гомогентизиновую кислоту. Эта последняя наблюдается в моче нормального человека после приема больших количеств тирозина (50 г).

Тирозиназа из *Tenebrio molitor* превращает l-тирозин в 1·3·4-диоксифенилаланин, идентичный с диоксифенилаланином, полученным из *Vicia faba*¹⁾.

¹⁾ Biochem. Journ. 20, 785 (1926).

6. Биодериваты тирозина.

Из тирозина образуются следующие продукты при прохождении через организм:

- | | |
|---|--|
| 1. $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHON} \cdot \text{COOH}$ | <i>p</i> -оксифенилмолочная кислота. |
| 2. $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ | <i>p</i> -оксифенилпропионовая кислота. |
| 3. $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ | <i>p</i> -оксифенилуксусная кислота. |
| 4. $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ | <i>p</i> -оксифенилпирувиноградная (п-оксифенилпирувиновая) кислота. |
| 5. $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ | тирамин (<i>p</i> -оксифенилэтиламин) ¹ . |
| 6. $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ | тирозол (<i>p</i> -оксифенилэтиловый спирт). |
| 7. $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ | <i>p</i> -крезол. |
| 8. $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ | фенол. |
| 9. $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ | гомогентизиновая кислота. |
| 10. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$ | бензойная кислота. |

Наблюдаются два рода извращений в метаболизме тирозина, при чем оба выражаются в задержке окисления тирозина: 1) тирозиноз, при котором организм неспособен окислять образовавшуюся первично *p*-гидроксифенилпирувиновую кислоту в 2.5-дигидроксипроизводное и т. д.; 2) алкаптонурия, при которой организм способен осуществлять 2.5-окисление, но не способен изменять полученное производное далее, чем до гомогентизиновой кислоты²).

Тирозингидантоин в организме кролика соединяется с глюкокуроновой кислотой, образуя тирозин-гидантоин-глюкуроновую кислоту (Ichihara и Tamura).

Ураминокислоты и гидантоины *dl*-фенилаланина и *dl*-лейцина не изменяются в организме кролика. Гидантоины *d*-глутаминовой и *l*-аспарагиновой кислот расщепляются на аммиак и мочевину (H. Dakin).

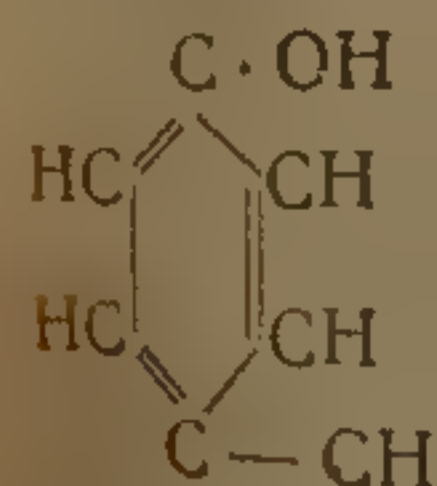
В растительных и животных организмах встречены были следующие биодериваты ароматических аминокислот:

1. $\text{OHC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ — суринамин, (*N*-метилтирозин). в коре *Geophila surinamensis*.
 $\text{NH} \cdot \text{CH}_3$
2. $\text{OHC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ — горденин, (*N*-диметил-*p*-оксифенилэтиламин) в солоде.
3. $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ — диоксифенилаланин (в сокращении *dopa*), в плодах *Vicia faba*, и на щитках крыльев майского жука *Melolontha melolonthica*.
4. $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHON} \cdot \text{CH}_2$ — адреналин, в надпочечниках; в секрете китайской жабы; образуется из 3.4-диоксифенилсерина $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHON} \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$, полученного синтетически.
 $\text{NH} \cdot \text{CH}_3$
5. $(\text{CH}_3\text{O})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ — мезкалин, алкалоид из кактуса *Apophanum Levinii* (3.4.5-триметоксифенилэтиламин).
6. $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ — оксигидропаракумаровая кислота, в моче кролика после кормления его тирозином.
7. $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ — оксигидропаракумаровая кислота, в моче лошади.
8. $(\text{OH})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{COOH}$ — галловая кислота, в моче лошади.

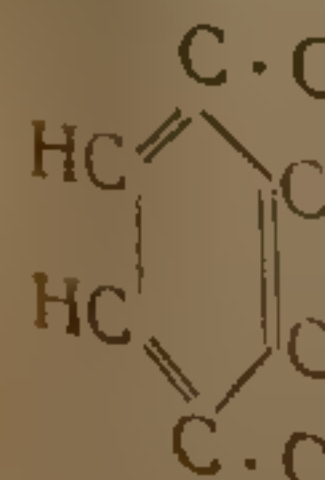
¹) Тирамин и гидрокситирамин были обнаружены в растении *Sarothamnus scoparius* (дрок).
²) G. Medes, Biochem. Journ., 26, 917 (1932).

Среди выше
рес привлекаю
тизиновая кис
из тирозина (п
кового метабо
из фенилалани
низма превращ
триоксифениль
лоты по Falt
Фенилаланин п
кислоту, кото
молочную кис
уксусную (гомо
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}$

По Neubauer
зин, а последни
хинол в гидро
тизиновую.



Параоксифенил

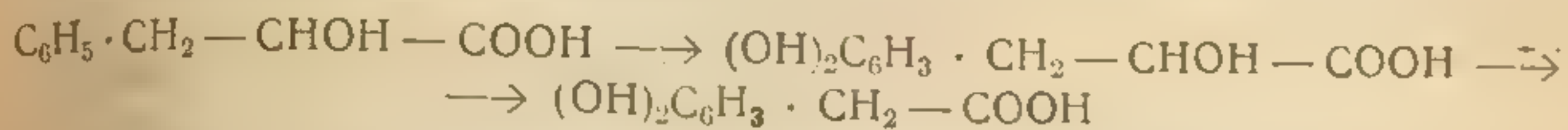


Гидрохинон

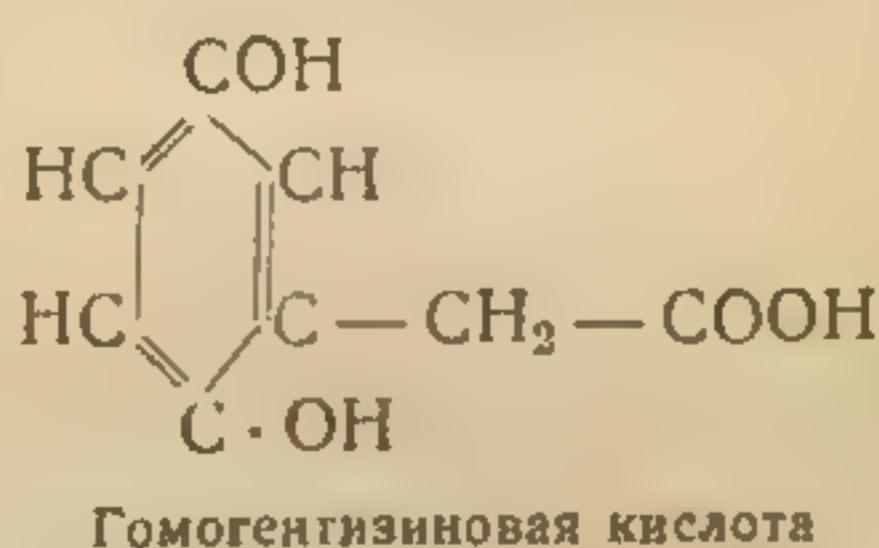
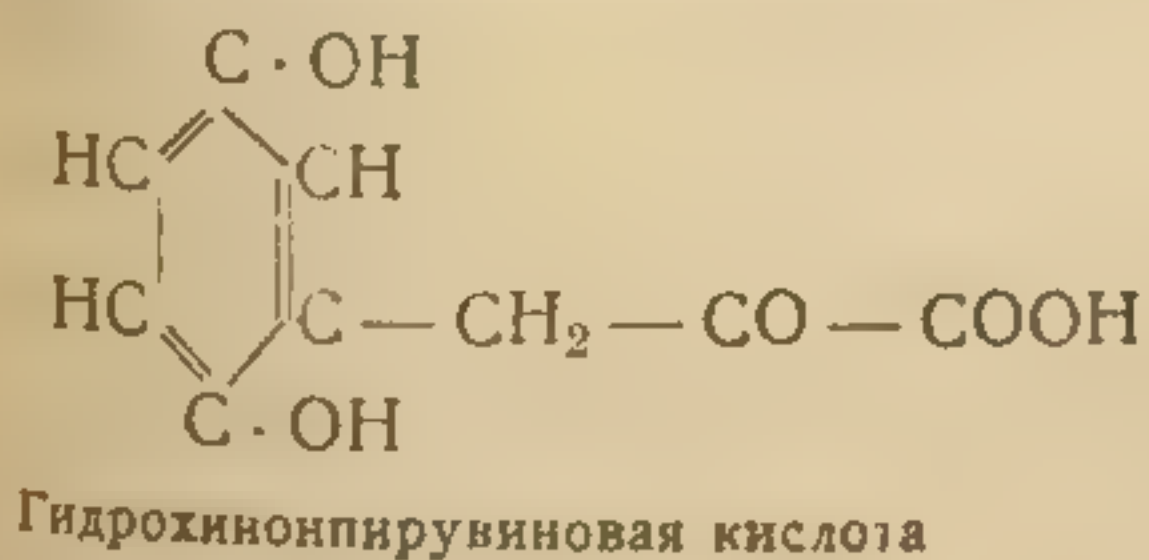
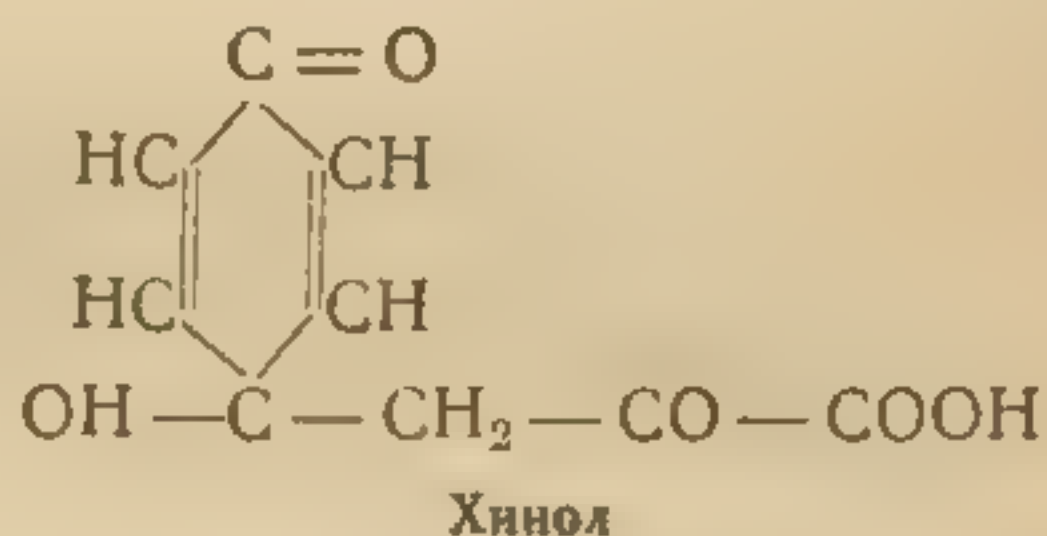
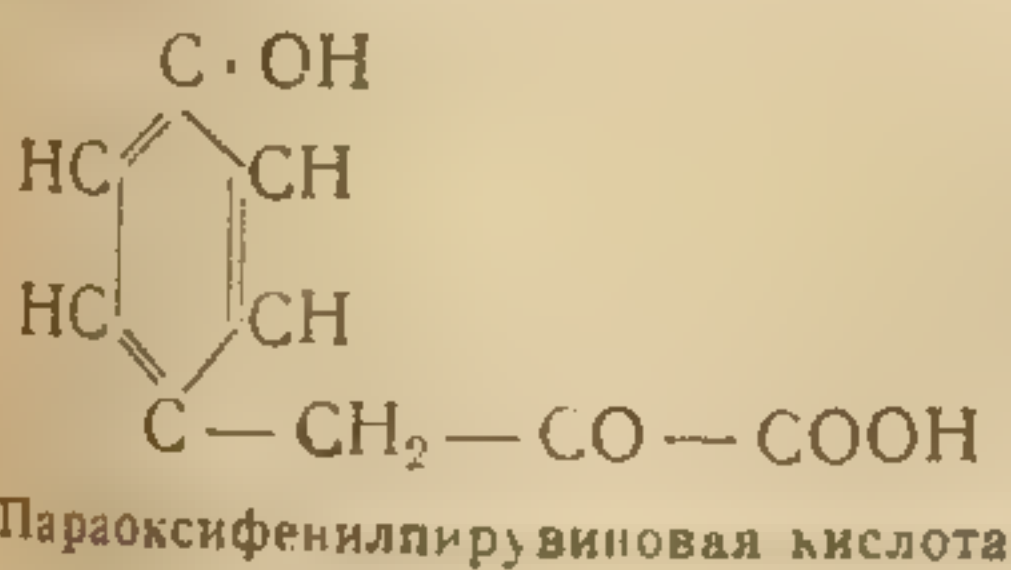
При биодина
щение боковой
(1.2). То же
зола перманга
1-4-диоксифе
Гомогентиз
гидрохинонкар
Раствор гомог
солей при дос
цвет α- и β-ал
В диоксифе
положении (1
Допа-оксид
оксидазой, иб
тизиновую ки

Гомогентизиновая кислота.

Среди вышеуказанных биодериватов тирозина особый интерес привлекают гомогентизиновая кислота и тироксин. Гомогентизиновая кислота может возникнуть в организме не только из тирозина (при кормлении тирозином и при аномалиях белкового метаболизма, как, например, при алькаптонурии), но и из фенилаланина, что косвенно указывает на способность организма превращать фенильные производные в окси-, диокси- и триоксифенильные. Путь возникновения гомогентизиновой кислоты по Falta можно представить себе следующим образом: Фенилаланин путем дезаминирования дает фенил- α -молочную кислоту, которая затем превращается в диоксифенил- α -молочную кислоту, и последняя окисляется в диоксифенилуксусную (гомогентизиновую).



По Neubauer'у фенилаланин первоначально переходит в тирозин, а последний в параоксифенилпирувиновую кислоту и через хинол в гидрохинонпирувиновую кислоту, и, наконец, в гомогентизиновую.



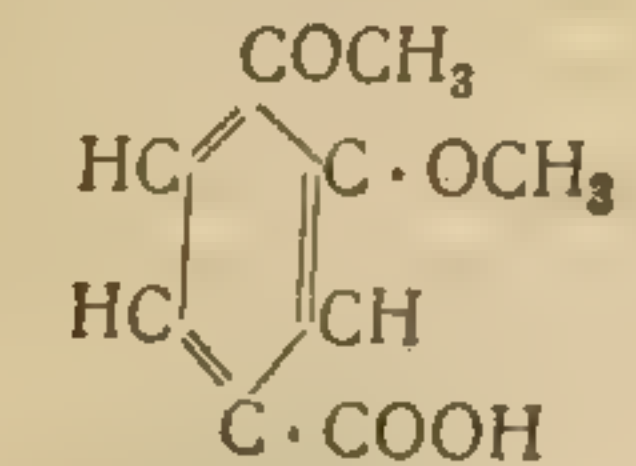
При биодинамическом окислении тирозина происходит смещение боковой цепи с пароположения (1.4) в метоположение (1.2). То же самое наблюдается при окислении паракрезола перманганатом и кислотом раствором и гомогидрохинон или 1-4-диокситолуол.

Гомогентизиновая кислота при плавке с едким кали дает гидрохинонкарбоновую (гентизиновую) кислоту и гидрохинон. Раствор гомогентизиновой кислоты в присутствии аммонийных солей при доступе воздуха приобретает красный фиолетовый цвет α - и β -алькаптохрома.

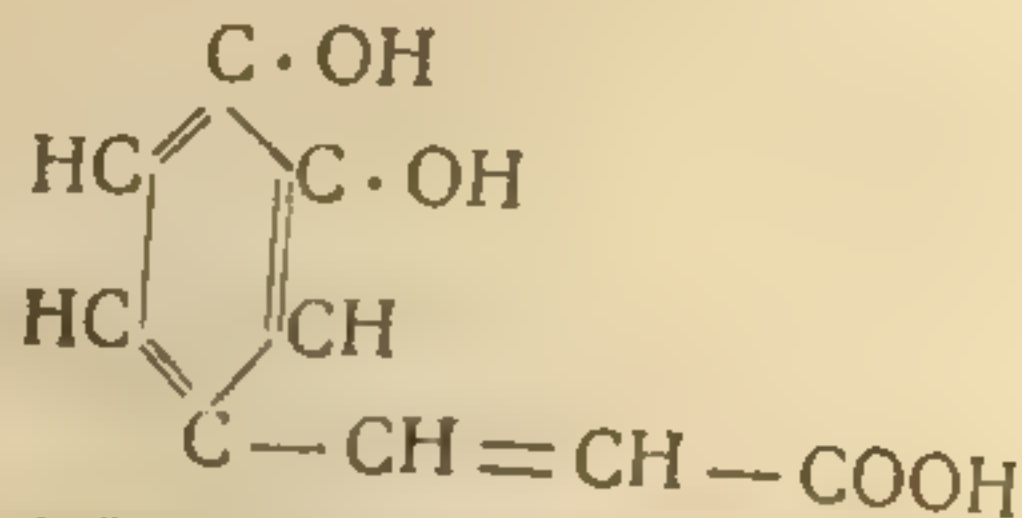
В диоксифенилаланине („допа“) гидроксилы находятся в ортоположении (1.2).

Допа-оксидаза не тождественна с тирозиназой и с тираминоксидазой, ибо она не действует на тирозин, тирамин, гомогентизиновую кислоту, триптофан и адреналин. Допа в щелочном

растворе окисляется на воздухе с образованием бурых пигментов. При плавке с едким кали допа переходит в протокатеховую кислоту. Последняя образуется при плавке с едким кали многих алкалоидов. Вератриновая кислота найдена в продуктах расщепления алкалоидов вератриновой и аконитиновой групп, кофейная кислота получена из хлорогеновой кислоты, которая в кофейном бобе связана с кофеином.



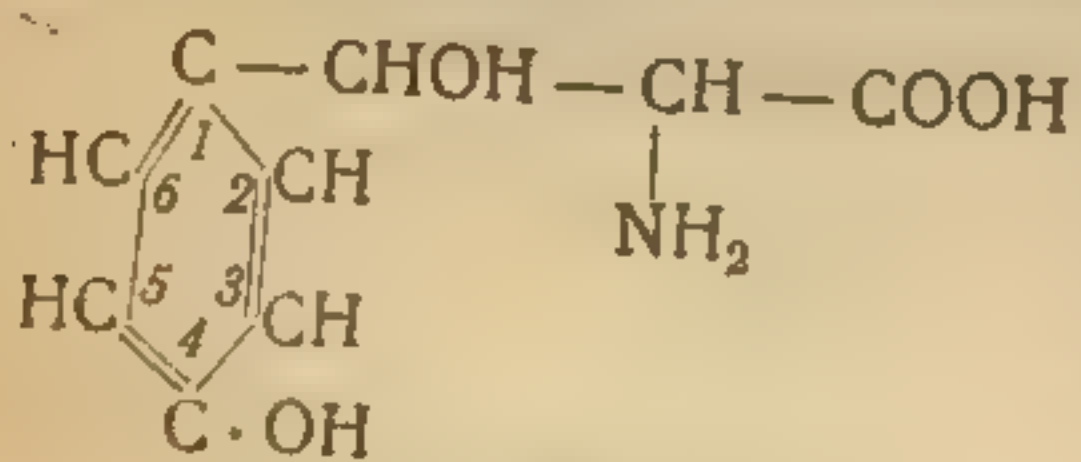
Вератриновая кислота



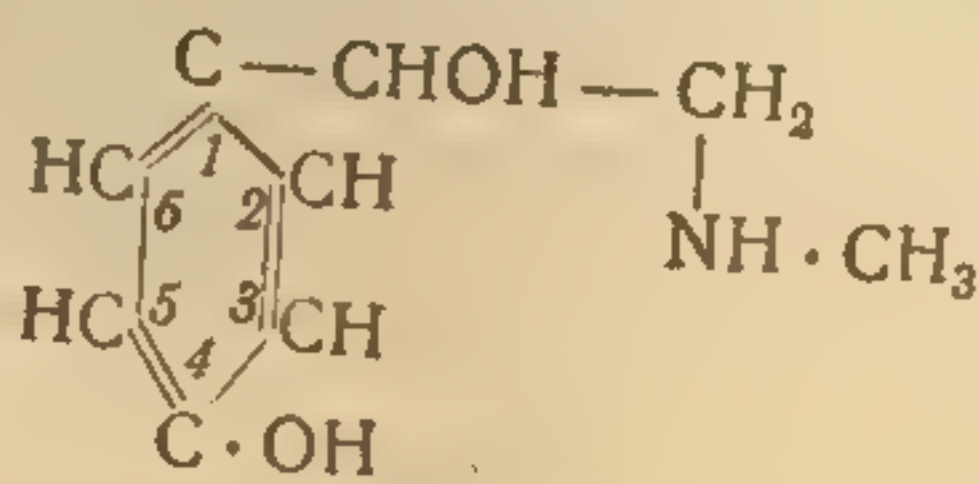
Кофейная или диоксифенилакриловая кислота

Адреналин.

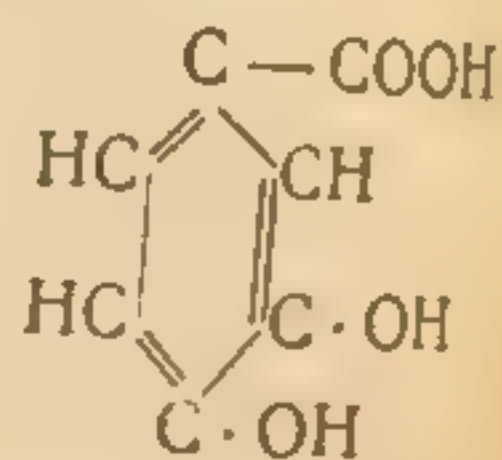
Адреналин (супраренин, эпинефрин) является также пирокатехиновым производным и может возникнуть при декарбоксилировании и метилировании 3,4-диоксифенилсерина. При плавке с КНО образуется протокатеховая кислота и метиламин:



Диоксифенилсерин



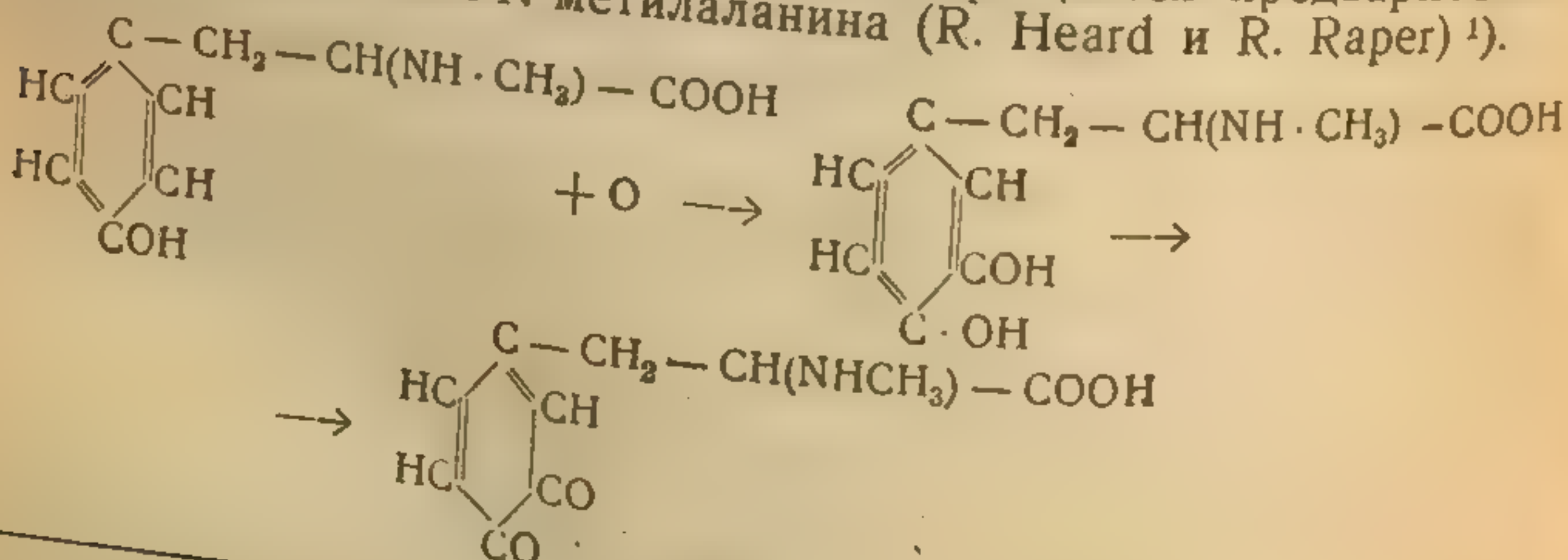
Адреналин



Протокатеховая кислота

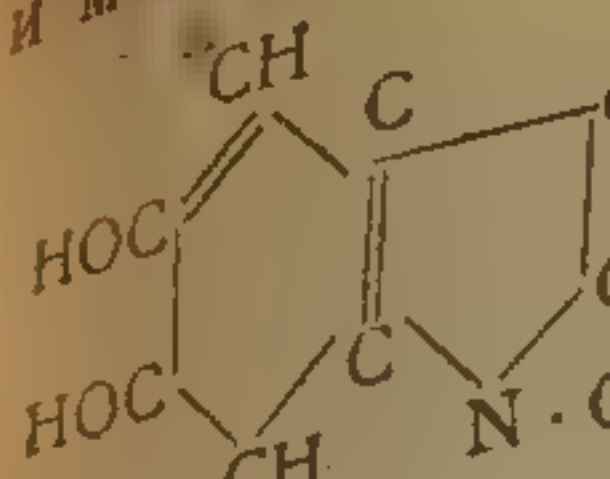
При Адисоновой или бронзовой болезни, состоящей в туберкулезной дегенерации надпочечников, образование адреналина в них прекращается, и кожа больного окрашивается в темный цвет. Повидимому, это обусловлено возникновением допа-меланина, и диоксифенилаланин следует считать тем материнским субстратом, из которого вырабатывается адреналин.

Предтечами адреналина могут быть 1,3,4-дигидроксифенилаланин (допа), найденный в стручке *Vicia faba*, или N-метилтирозин (суринамин). Последний превращается предварительно в 3,4-хинон фенил-N-метилаланина (R. Heard и R. Raper)¹⁾.

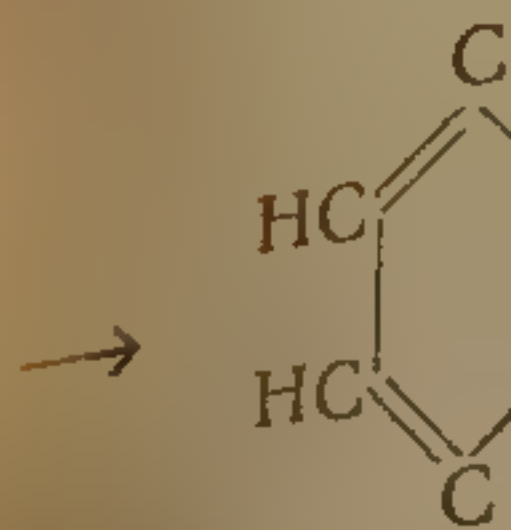


¹⁾ Biochem. Jour. 27, 36 (1933).

Затем реак
рону образова
и меланина, ли



I.

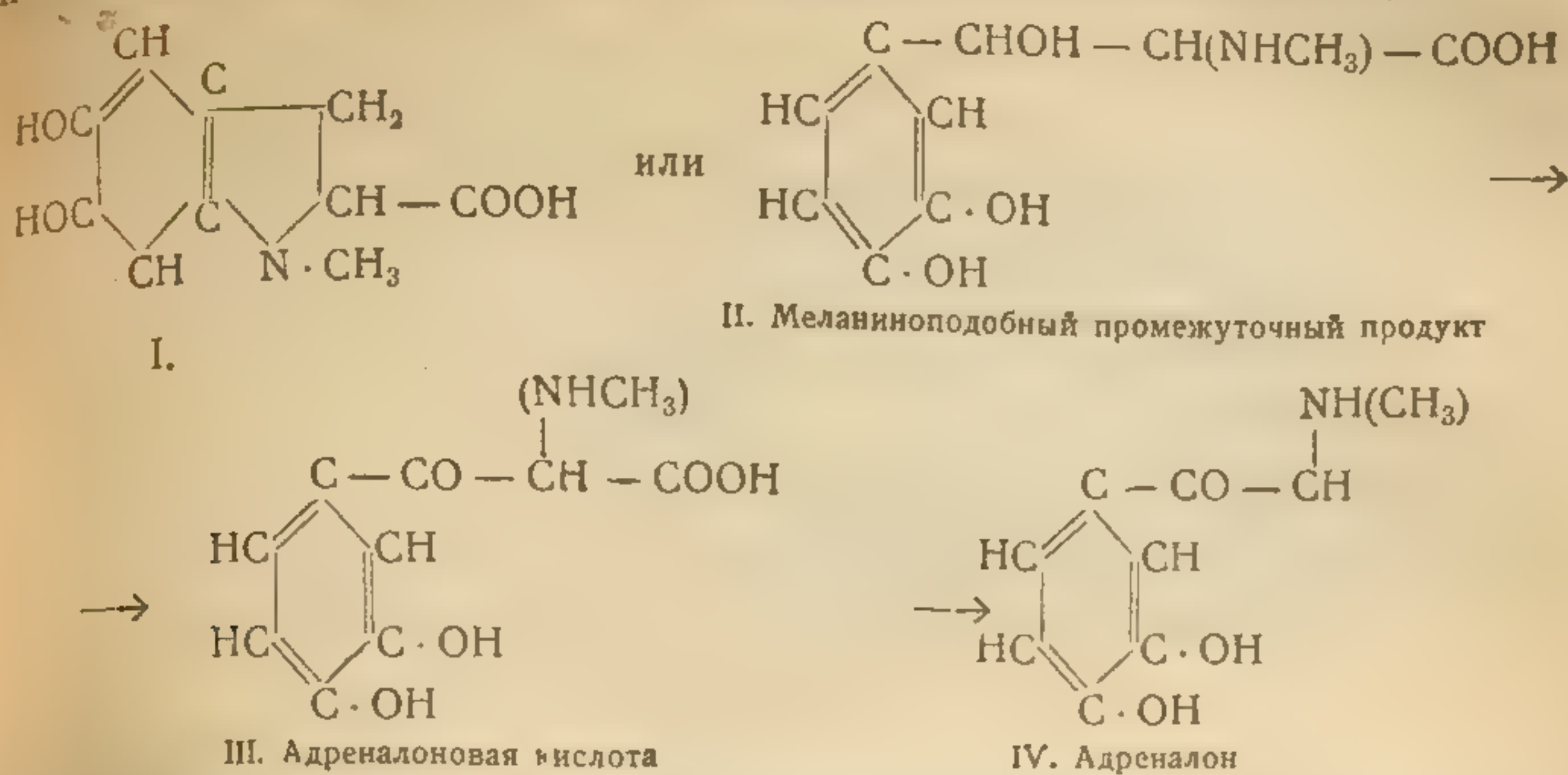


III. Адре

Адреналин с
вполне совпада
симпатического
щение сосудов,
давления; корона
не подвержены
движений имее
нервных симпат
адреналина на
инъекции вызы
ные дозы вари
кратковременно
от одной до т
в организме бы
как кровоостан
вызывает расш
дражения и сок
риазис при вну
всего нескольк
адреналина спос
рата кокаином.

Адреналин яв
секрецию почек
а также перистал
при разведении
инъекция адрен
коген печени вс
аппарата. Так н
возбуждает над
терно для адрен
ведения 1 на 5
менно. Адренали
тела, подобно к

Затем реакция может идти в двух направлениях, либо в сторону образования N-метилдигидроиндолкарбоновой кислоты (I) и меланина, либо в сторону образования адреналона (IV):



Адреналин обладает токсическими свойствами, его действие вполне совпадает с действием электрического раздражения симпатического нерва. Кроме того адреналин вызывает сокращение сосудов, что влечет за собою повышение кровяного давления; коронарные сосуды сердца и легочные артерии однако не подвержены влиянию адреналина, но ускорение сердечных движений имеет место вследствие раздражения адреналином нервных симпатических окончаний. Уже одна сотая миллиграмма адреналина на килограмм веса животного при интравенозной инъекции вызывает повышение кровяного давления. Смертельные дозы варьируют от 0,1 до 1 мг. Действие адреналина однако кратковременно, а именно, оно продолжается лишь в течение от одной до трех минут; очевидно, адреналин испытывает в организме быстрый распад. Адреналин применяется в хирургии как кровоостанавливающее средство при операциях. Адреналин вызывает расширение зрачка вследствие симпатического раздражения и сокращения мышц радужной оболочки. Этот миозин при внутривенной инъекции адреналина продолжается всего несколько секунд. Расширению зрачка под влиянием адреналина способствует сенсibilизация симпатического аппарата кокаином.

Адреналин является антагонистом пилокарпина; он задерживает секрецию почек, желудочного сока, желчи и потовых желез, а также перистальтику кишок; в последнем случае это имеет место при разведении адреналина в 1 на 200 миллионов. Подкожная инъекция адреналина вызывает глюкозурию, мобилизуя глюкоген печени вследствие раздражения симпатического нервного аппарата. Так называемый сахарный укол в продолговатый мозг возбуждает надпочечники к гиперинкреции адреналина. Характерно для адреналина сокращение мускулатуры матки при разведении 1 на 550 миллионов; однако, оно очень кратковременно. Адреналин способен „лихорадочно“ повышать температуру тела, подобно кокаину, кофеину и тетрагидро-β-нафтиламину,

возбуждающим через посредство симпатической системы центр теплообразования. Стереонатуральной модификацией является *l*-адреналин, он в 15 раз активнее *d*-адреналина, полученного синтетически при расщеплении рацемата ¹⁾.

Омега представляет собою адреналинхинон. Подобно тому как пирокатехин переходит в о-хинон, так же и адреналин переходит в адреналинхинон, омегу (В. Kisch) ²⁾.

Омега и адреналин являются специфическими катализаторами окислительного дезаминирования глицина, глицил-глицина и глицил-этилового эстера. На лейцин и лецил-лейцин эти катализаторы не действуют.

Из коры надпочечников выделено вещество состава $C_{35}H_{74}O_8N_2S$, названное эйкортеном. Строение его неизвестно (E. Schmitz и G. Hilgetag) ³⁾.

Тироксин ⁴⁾.

Из щитовидной железы Kendal'ем было добыто богатое иодом вещество (65% иода), дающее при плавке с КНО парагидроксibenзойную кислоту — это тироксин.

В щитовидной железе тироксин находится в составе полипептида. Тироксин представляет собой гормональное вещество, стимулирующее биодинамические окислительные процессы. Один миллиграмм-моль тироксина мобилизует 589 000 калорий.

В тироидной железе лошади тироксиновый иод составляет от 28 до 60% от общего содержания иода, а именно, 0,009—0,086 г иода на 0,031—0,166 г иода в 100 г свежей железы. Вес последней составляет от 8,32 до 14,80 г. Содержание тироксина в организме лошади в среднем составляет около $1,5 \cdot 10^{-5}\%$ ⁵⁾.

Оперативное удаление щитовидных желез (gl. thyreoidea и parathyreoidea) вызывает тяжелые последствия, известные под именем Cachexia thyropriva, нервные симптомы, выпадение волос, микседему или слизистое перерождение соединительной ткани. Экстирпация (вырезывание) щитовидной железы у юных животных влечет за собою нарушение обмена веществ, угнетение роста тела и в особенности конечностей. При гиперинкреции (избыточном отделении) щитовидной железы или гипертиреозе имеют место другие симптомы, составляющие так называемую Базедову болезнь.

¹⁾ Синтез, см. глава III стр. 194.

²⁾ Biochem. Zeit. **252**, 1 (1931).

³⁾ Naturwissenschaften, **21**, 626 (1933).

⁴⁾ См. глава III, стр. 196.

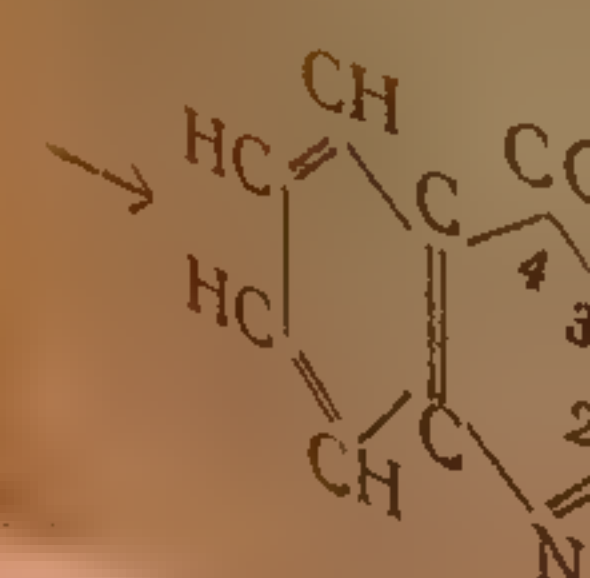
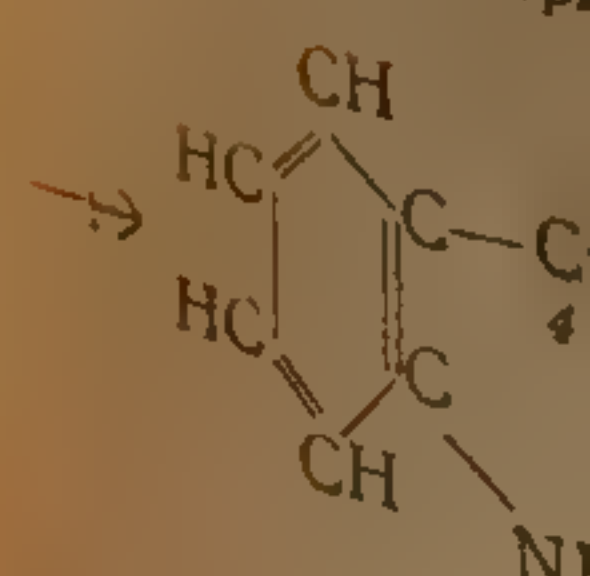
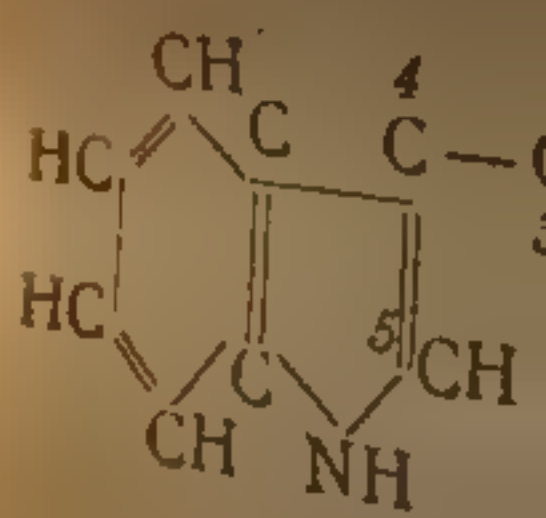
⁵⁾ L. Blanchard et H. Simonnet. Bull. Soc. Chim. Biol., **14**, 229 (1932). Ch. Harington. The thyroid gland; its chemistry and physiology, 1933. N. Bla. Journ. Biol. Chem., **102**, 269 (1933); Leland и Foster. Там же **95**, 165 (1932); Harington и Randall. Biochem. Journ. **23**, 373 (1929). (Количественное определение тироксина).

Триптоф

1. $C_8H_8N \cdot CH_2$
2. $C_8H_8N \cdot CH_2$
3. $C_8H_8N \cdot CH_2$
4. $C_8H_8N \cdot CH_2$
5. $C_8H_8N \cdot CH_2$
6. $C_8H_8N \cdot CH_2$
7. C_8H_7N
8. $C_9H_5 \cdot N(OH)$
9. $C_8H_8N \cdot SO_2$
10. Индоксилгл

При действе
чен продукт ко
тофан служит
брожении саха

В моче соб
нуреновая кис
новое протека

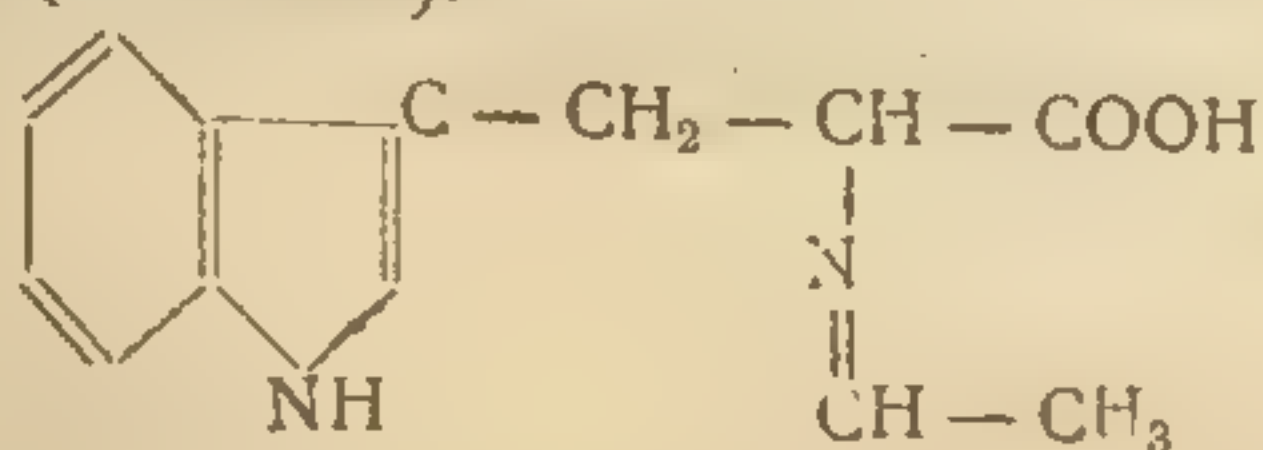


7. Биодериваты триптофана.

Триптофану свойственны следующие биодериваты:

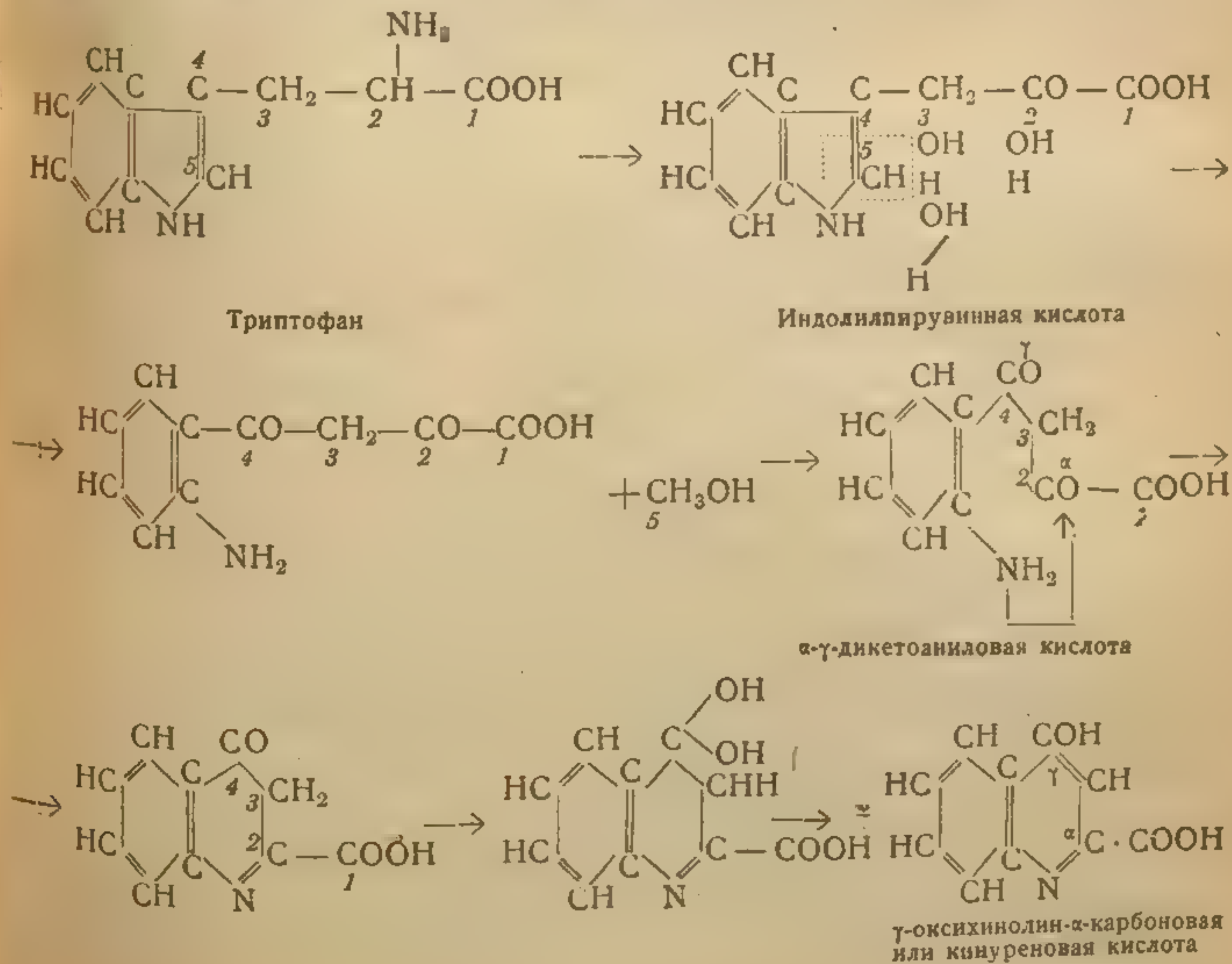
1. $C_8H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ индолилпропионовая кислота
2. $C_8H_6N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$ индолилпирувиновая кислота
3. $C_8H_6N \cdot CH_2 \cdot COOH$ индолилуксусная кислота
4. $C_8H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ индолилэтиламин
5. $C_8H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ триптофол (индолилэтиловый спирт)
6. $C_8H_6N \cdot CH_3$ скатол
7. C_8H_7N индол
8. $C_9H_5 \cdot N(OH) \cdot COOH$ кинуреновая кислота (γ -оксихинолин- α -карбоновая)
9. $C_8H_6N \cdot SO_2 \cdot OH$ индоксилсерная
10. Индоксилглюкуроновая кислота

При действии дрожжей *Willia anomala* на триптофан получен продукт конденсации триптофана с ацетальдегидом. Триптофан служит ловителем ацетальдегида, образующегося при брожении сахара (S. Otaki).

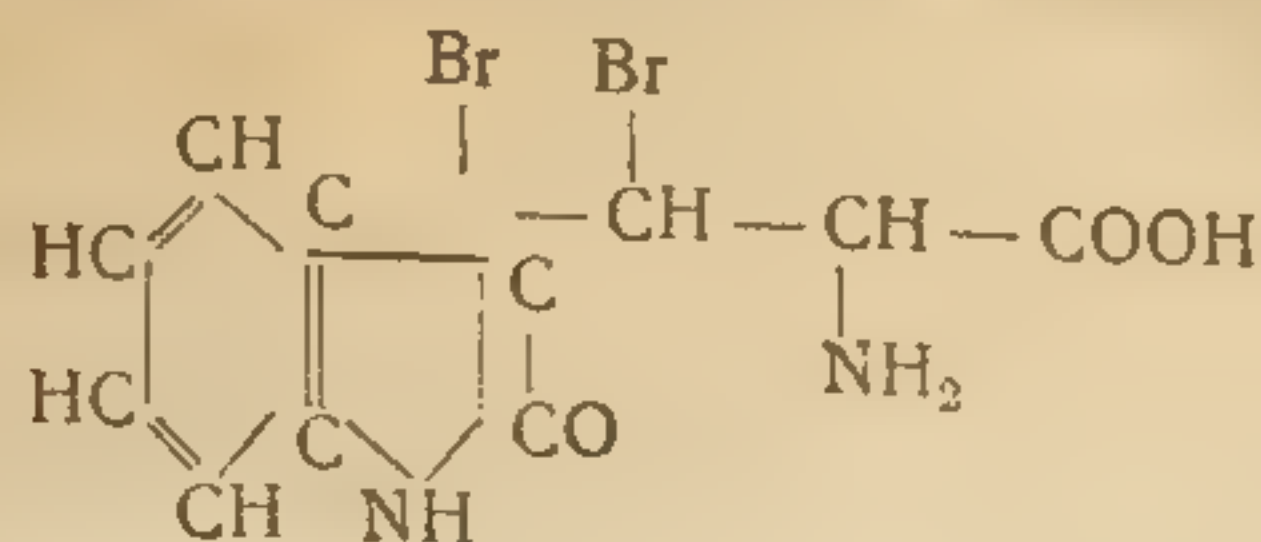


Кинуреновая кислота.

В моче собак при кормлении их триптофаном найдена кинуреновая кислота. Превращение индолового кольца в хинолиновое протекает следующим образом:



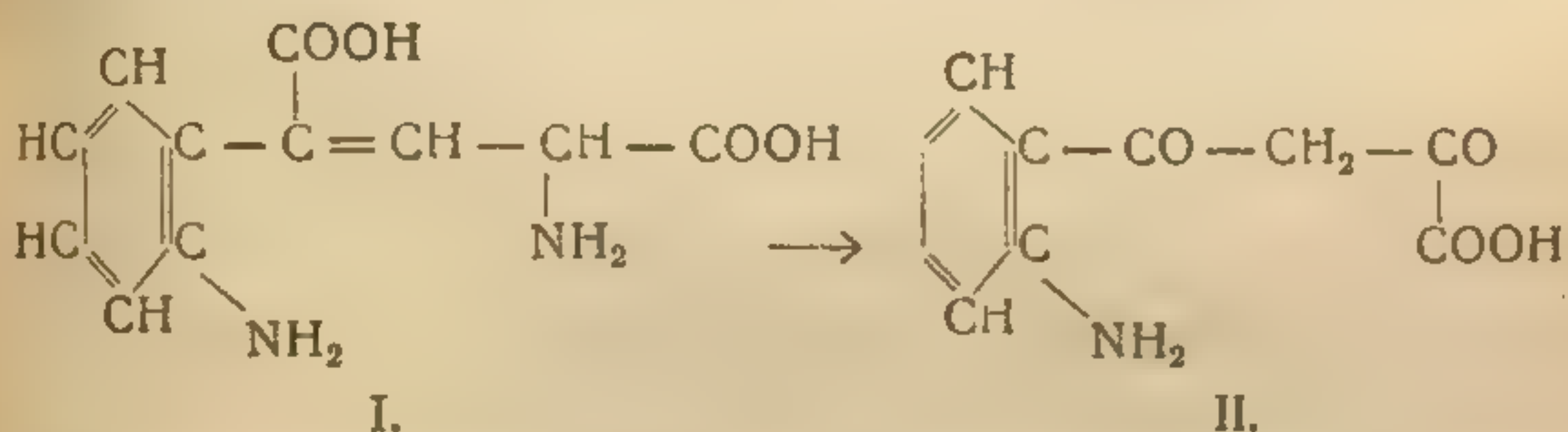
Существование стадии IV подтверждается дибромдериватом:



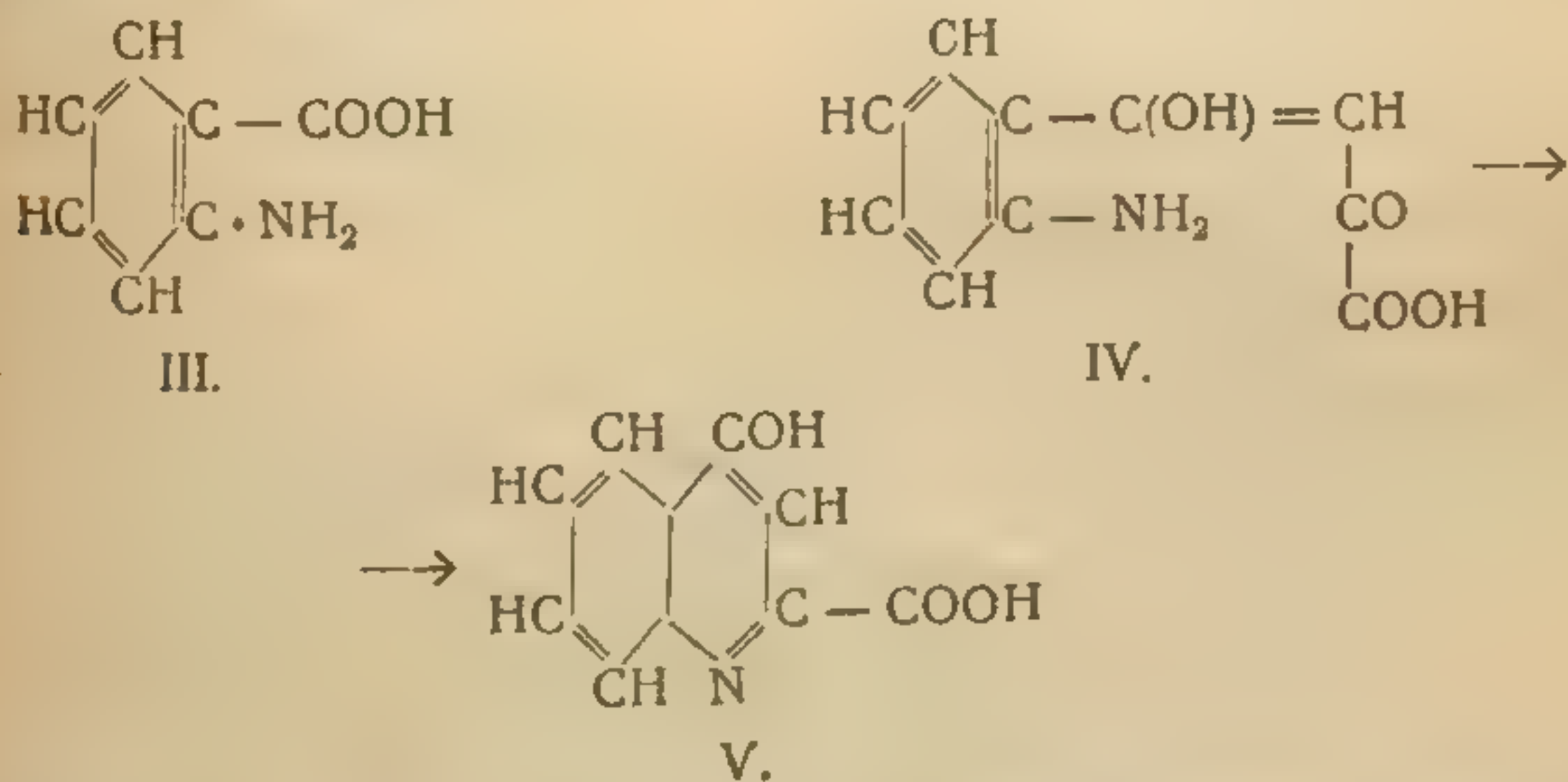
Кинуренин образуется в культурах *Bac. subtilis* на средах, содержащих триптофан. Кинуренин оказывает стимулирующее действие на рост дрожжей. Он не может быть заменителем триптофана при питании (Y. Kotake). Количественно можно определить кинуренин осаждая его HgSO_4 и разлагая осадок баритовой водой, причем улавливают и определяют выделяющийся аммиак.

Триптофан под влиянием *Bac. subtilis*, а также других микроорганизмов превращается в антраниловую кислоту (Y. Kotake).

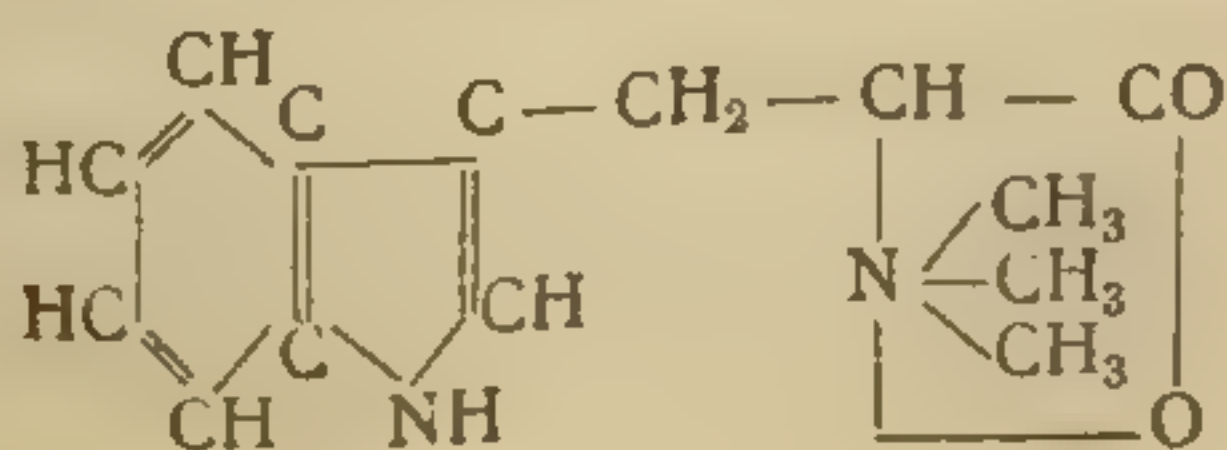
В триптофане размыкается пирроловое кольцо (Sasaki), и затем он переходит в кинуренин (I) и в β -кетодериват аминокислоты (II).



Из последнего возникает либо антраниловая кислота (III), либо кинуреновая кислота V.

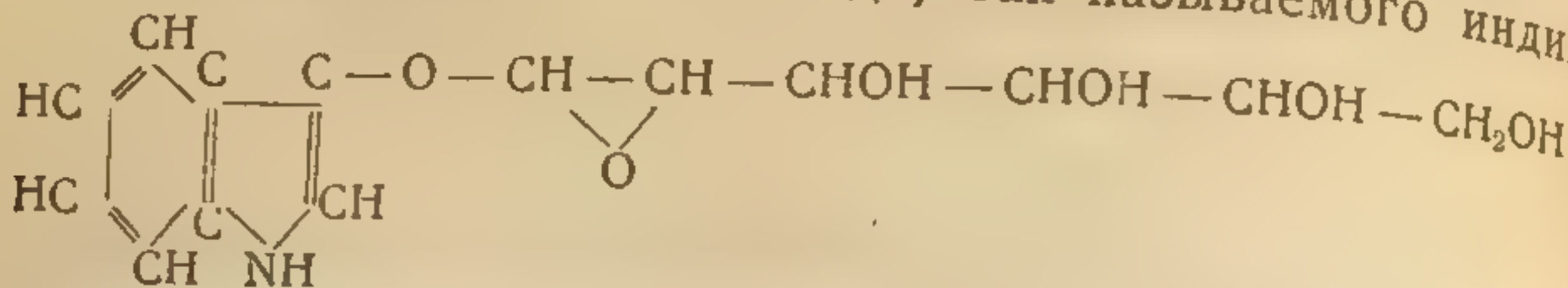


В растениях был обнаружен триптофановый биодериват, гипофорин, представляющий собою триметилбетаинтриптофан:

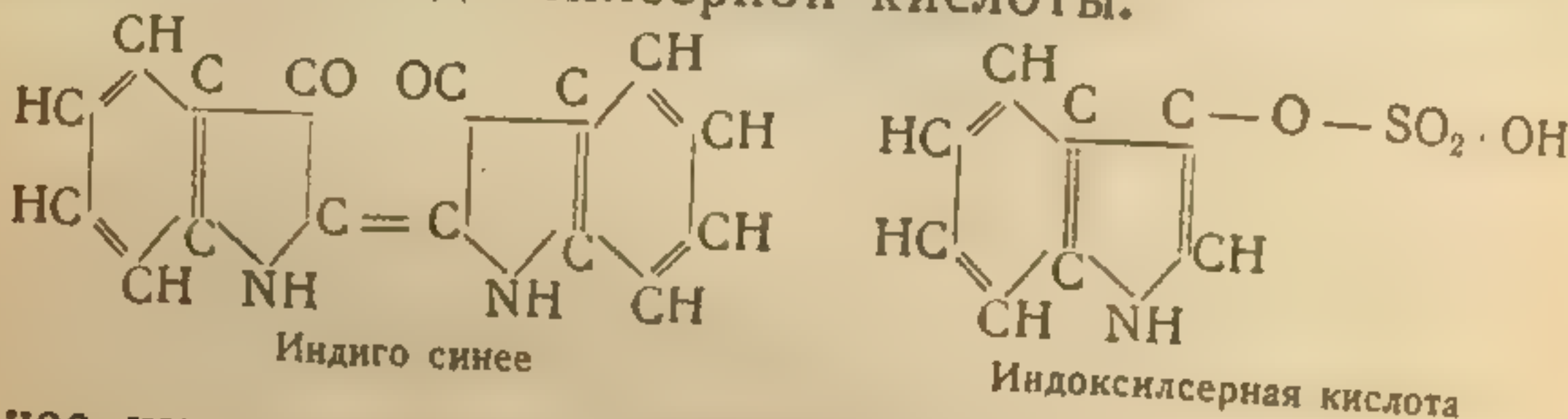


Индиго.

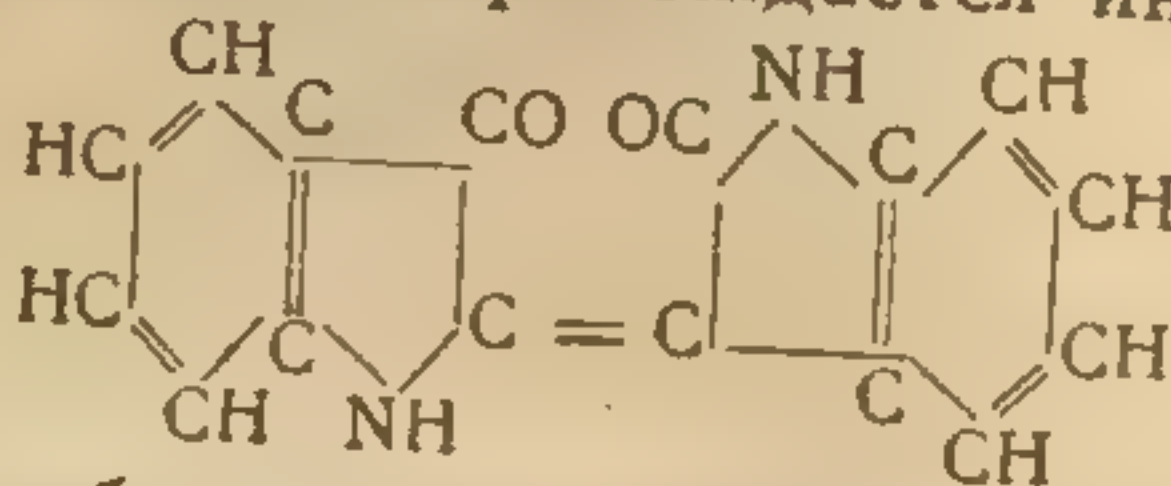
Весьма вероятно происхождение от триптофана синего красителя индиго, который встречается у *Indigofera tinctoria* в виде индоксилглюкозида, так называемого индикана.



При расщеплении индикана особым энзимом образуется индиго. Синее индиго наблюдается при патологических случаях в моче и происходит из индоксилсерной кислоты.

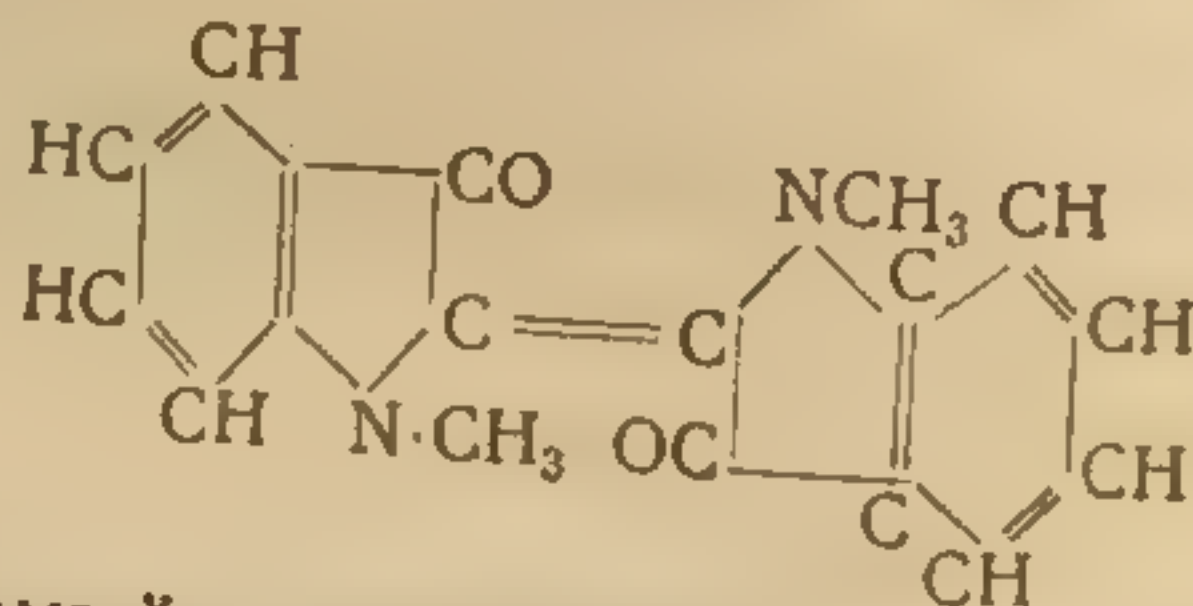


Синее индиго нередко сопровождается индирубином:

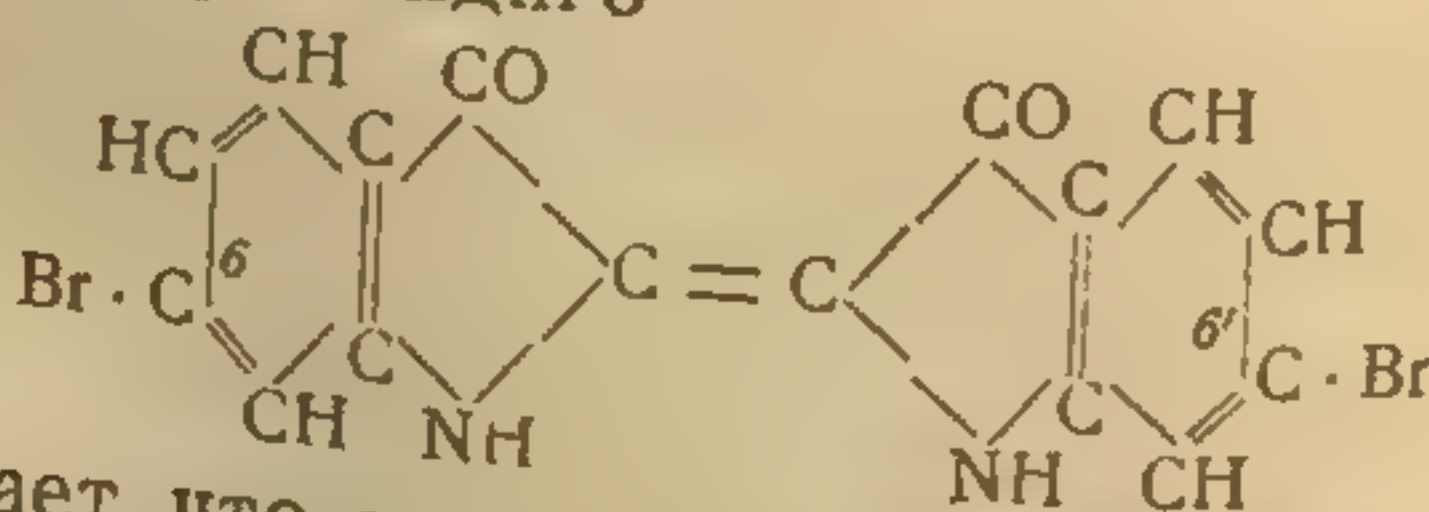


При кормлении собак индолилэтиламином, продуктом декарбоксилирования триптофана, в моче выделяется индолилацетуровая кислота или индолилацетилглицин.

Benedicenti выделил из человеческой мочи зеленое индиго, имеющее строение:



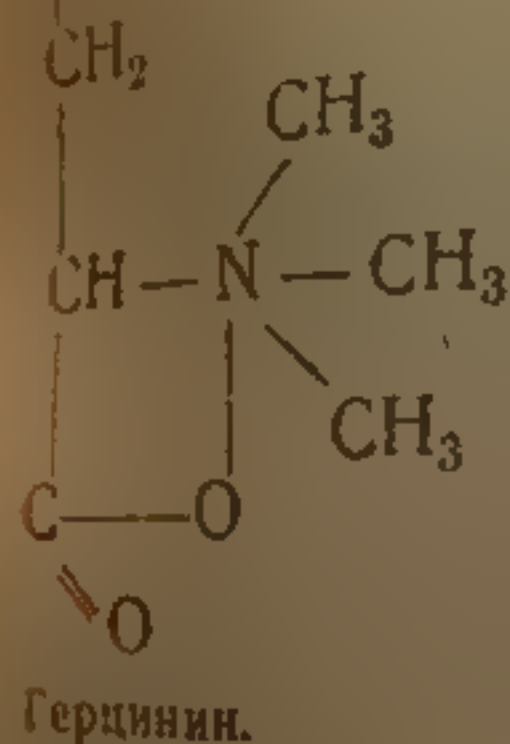
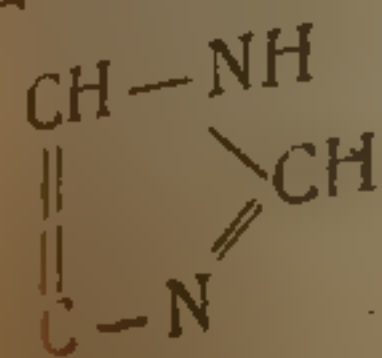
Пурпур, получаемый из секретов моллюсков: *Murex brandaris* и *Purpura haemastoma* содержит красный пигмент, *Murex trunculus* — фиолетовый, а незрелый секрет *Murex brandaris* имеет зеленый пигмент. Из 12 000 экземпляров *Murex brandaris* получается 1,42 г красного пигмента, который представляет собою 6-6'-диброминдиго. Синий пигмент *Murex trunculus* является N-метильным производным 6-6'-диброминдиго



Dubois полагает, что пурпур образуется из бесцветного протехромогена, пурпурина, при действии особого окислительного энзима — пурпуразы.

8. Гистидин образ

1. Имидазилпропио
2. Имидазилуксус
3. Имидазилакрило
4. Имидазилэтила
5. Имидазиламиноу
6. Имидазиламиноу
7. Герцинин (гисти
8. Эрготионин (β-ала
9. Карнозин (β-алан
10. Ансерин (β-алан
11. Диметилгистамин

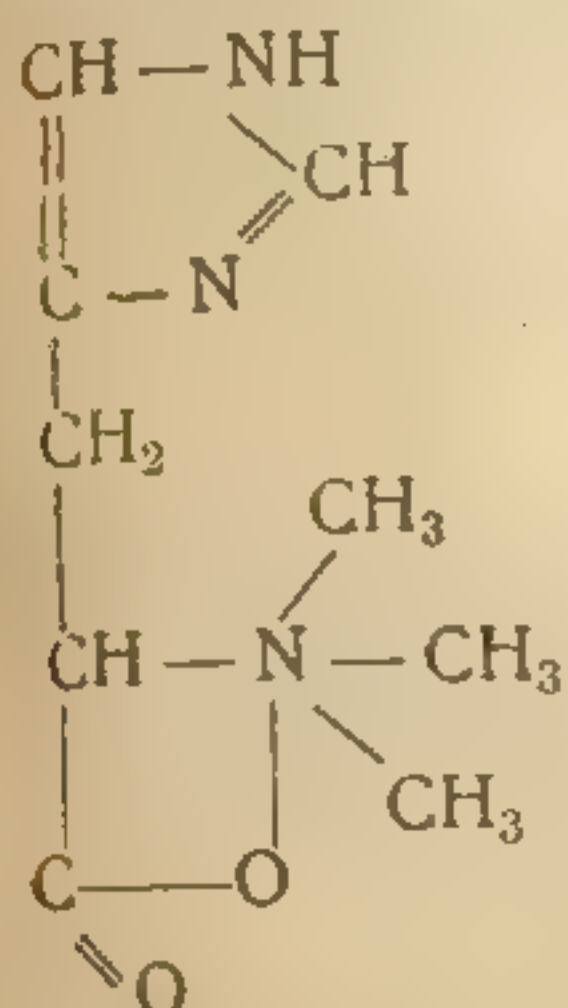


Вас. aminophilus
если находит иной к
ном случае гистидин
нием имидазилпропи
1-гистидин превр
новую кислоту, а
ляется асимметриче
Oidium lactis пре
кислоту и имидазил
молочной, ни имида
При облучении ра
ствии кислорода он о
Гистамин находи
извлечен при помощи

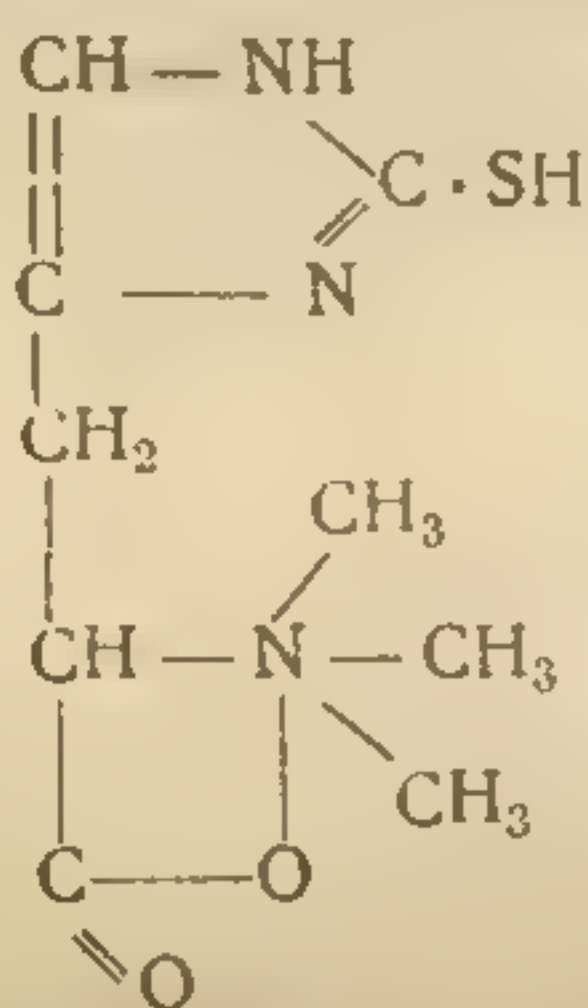
8. Биодериваты гистидина.

Гистидин образует следующего рода биодериваты.

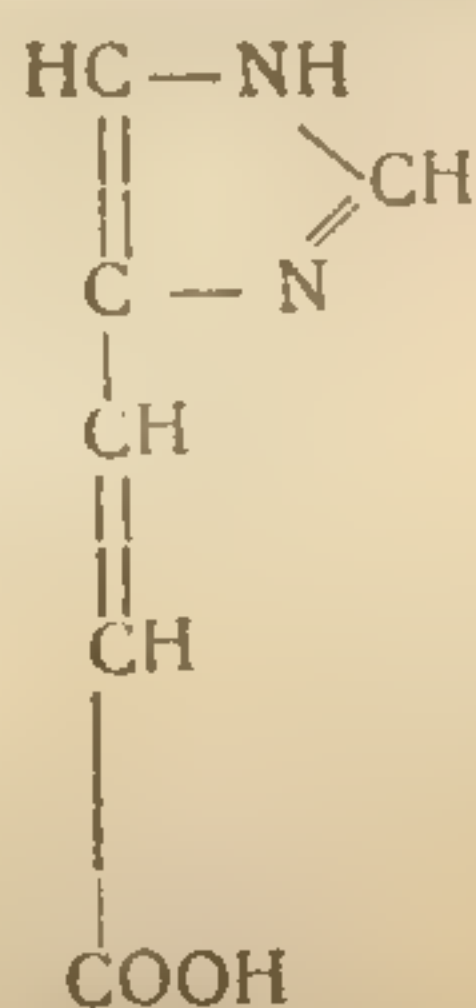
1. Имидазилпропионовая кислота.
2. Имидазилоксипропионовая кислота.
3. Имидазилуксусная кислота.
4. Имидазилакриловая кислота (уроканиновая кислота).
5. Имидазилэтиламин или гистамин, в бобах сои при гниении их.
6. Имидазиламиноуксусная кислота, в моче.
7. Герцинин (гистидинбетаин), в вытяжках грибов.
8. Эрготионин (тиогистидинбетаин), в спорынье.
9. Карнозин (β -аланилгистидин) в мясном экстракте.
10. Ансерин (β -аланилметилгистидин, или метилкарнозин), в гусином мясе, в скелетных мускулах собаки, кошки, кролика и белой крысы; отсутствует в мускулах лошади.
11. Диметилгистамин, в экстрактах *Geodia gigas* (кремневой губки)



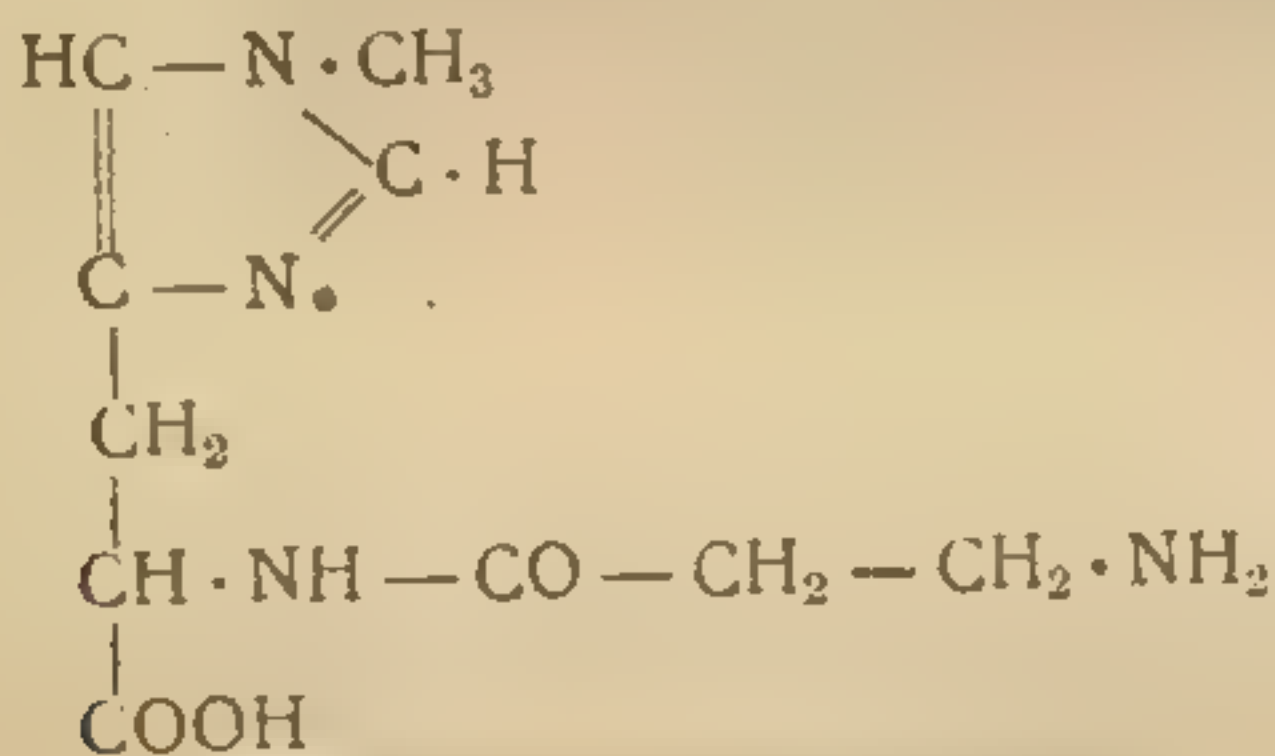
Герцинин.



Эрготионин.



Уроканиновая кислота.



Ансерин, или β -аланилметилгистидин.

Bac. aminophilus превращает гистидин в имидазилэтиламин, если находит иной источник ассимилируемого азота; в противном случае гистидин испытывает дезаминирование с образованием имидазилпропионовой кислоты (A. Berthelot; G. Bertrand).

l-гистидин превращается в организме кролика в уроканиновую кислоту, а *dl*-гистидин не превращается, но расщепляется асимметрически с разрушением *l*-гистидина.

Oidium lactis превращает гистидин в имидазилпропионовую кислоту и имидазилакриловую кислоту, не дает ни имидазилмолочной, ни имидазилпирувиновой кислоты (Kiyo Kawa).

При облучении радием раствора гистидина при pH 12 в отсутствии кислорода он отчасти превращается в гистамин (P. Holtz 12).

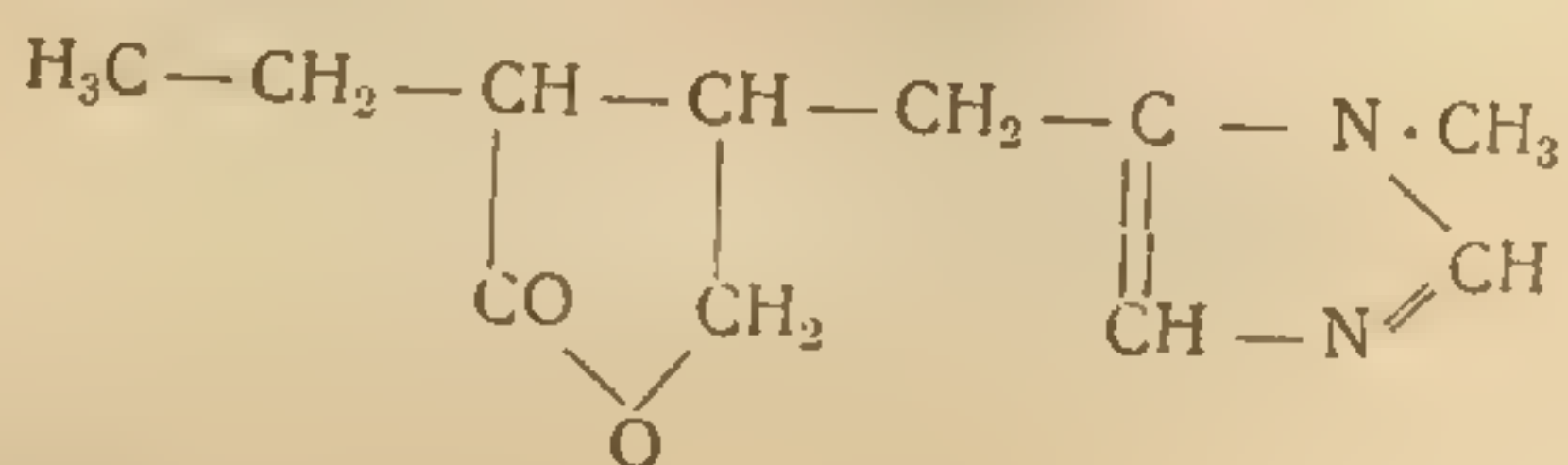
Гистамин находится в тканях и может быть количественно извлечен при помощи электролиза (K. Mac-Gregor и W. Thorpe)¹⁾.

¹⁾ Biochem. Jour., 27, 1394 (1933).

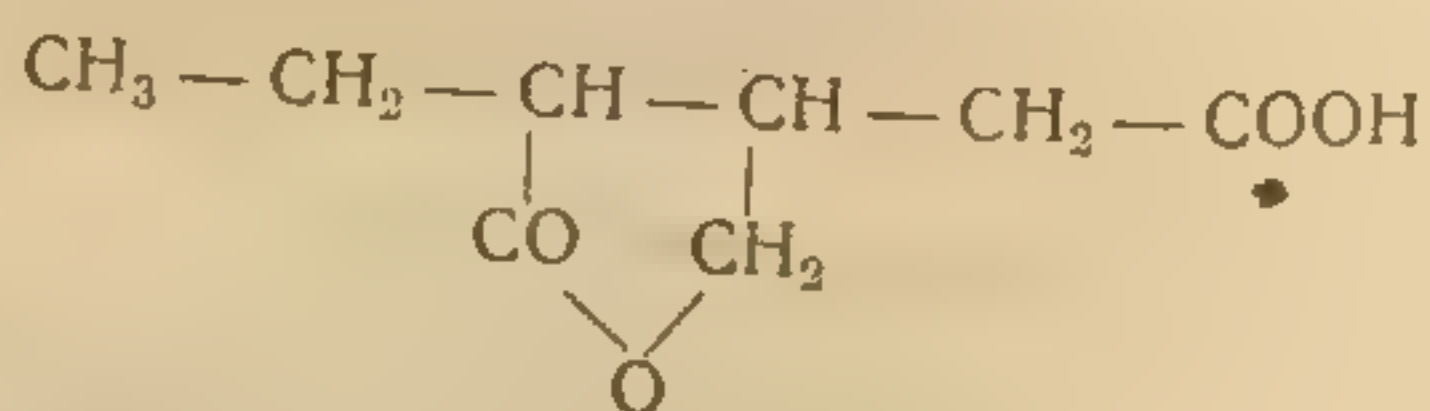
Уроканиновая кислота обнаружена среди продуктов расщепления эдестина, а тиогистидин найден в крови голубей. Гистамин не обладает свойством повышать кровяное давление, подобно адреналину и тирамину; при парентеральном введении в организм он весьма сильно действует на матку и кишечник и кроме того вызывает симптомокомплекс, близко напоминающий анафилаксию. Гистамин возбуждает секрецию пищеварительных желез, особенно панкреатической. Он сильно стимулирует перистальтику. На матку действует сокращающе при разведении 1 на 25 миллионов. В отличие от растительных алкалоидов (спорыньи) действие гистамина очень кратковременно. Гистамин способен вызывать аллергические явления (см. стр. 120).

Тирамин повышает кровяное давление и не действует на матку, а гистамин понижает кровяное давление и сильно действует на матку, однако понижение кровяного давления имеет место лишь в большом круге кровообращения; в малом круге гистамин, вызывая сокращение сосудов, повышает кровяное давление (Cloetta и Anderes).

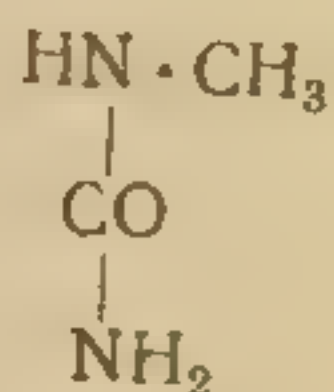
Имидазоловыми дериватами являются алкалоиды пилокарпин, изопилокарпин, пилокарпидин и пилонин — из листьев южноамериканских растений рода *Pilocarpus*. Пилокарпин по Yowett имеет следующее строение:



При окислении пилокарпин распадается на гомопилоновую кислоту:



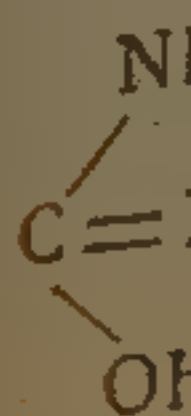
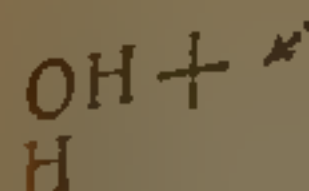
и метилмочевину



Пилокарпин является возбудителем парасимпатической нервной системы, и особенно сильно влияет на пото- и слюноотделение. Доза в 0,01 г пилокарпина, введенная под кожу, вызывает выделение пота в количестве 1500 г и слюны в количестве 750 г; одновременно усилены отделения слезных, трахеальных и бронхиальных желез. На секрецию молока, однако, пилокарпин не влияет, точно так же, как и на отделение почек и на выделение мочи.

9. Гуани

Среди биод...
содержащих...
в аргинине, кр...
Аргинин в о...
При действии...
орнитин.

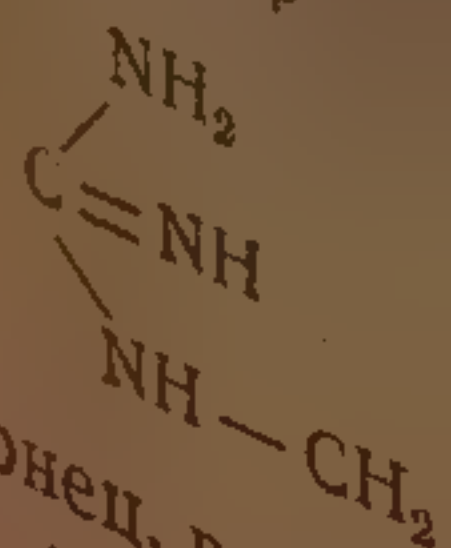
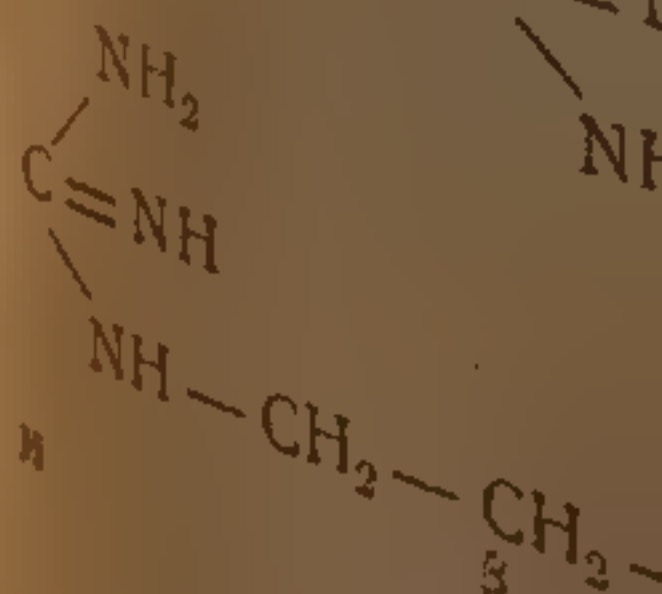
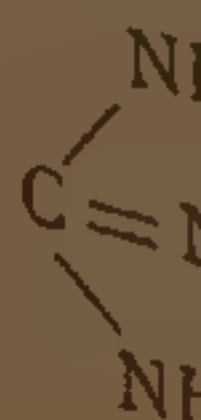


При декарбок...

Дезаминирова...
слоты:



Последняя, ис...
в следующие сое...

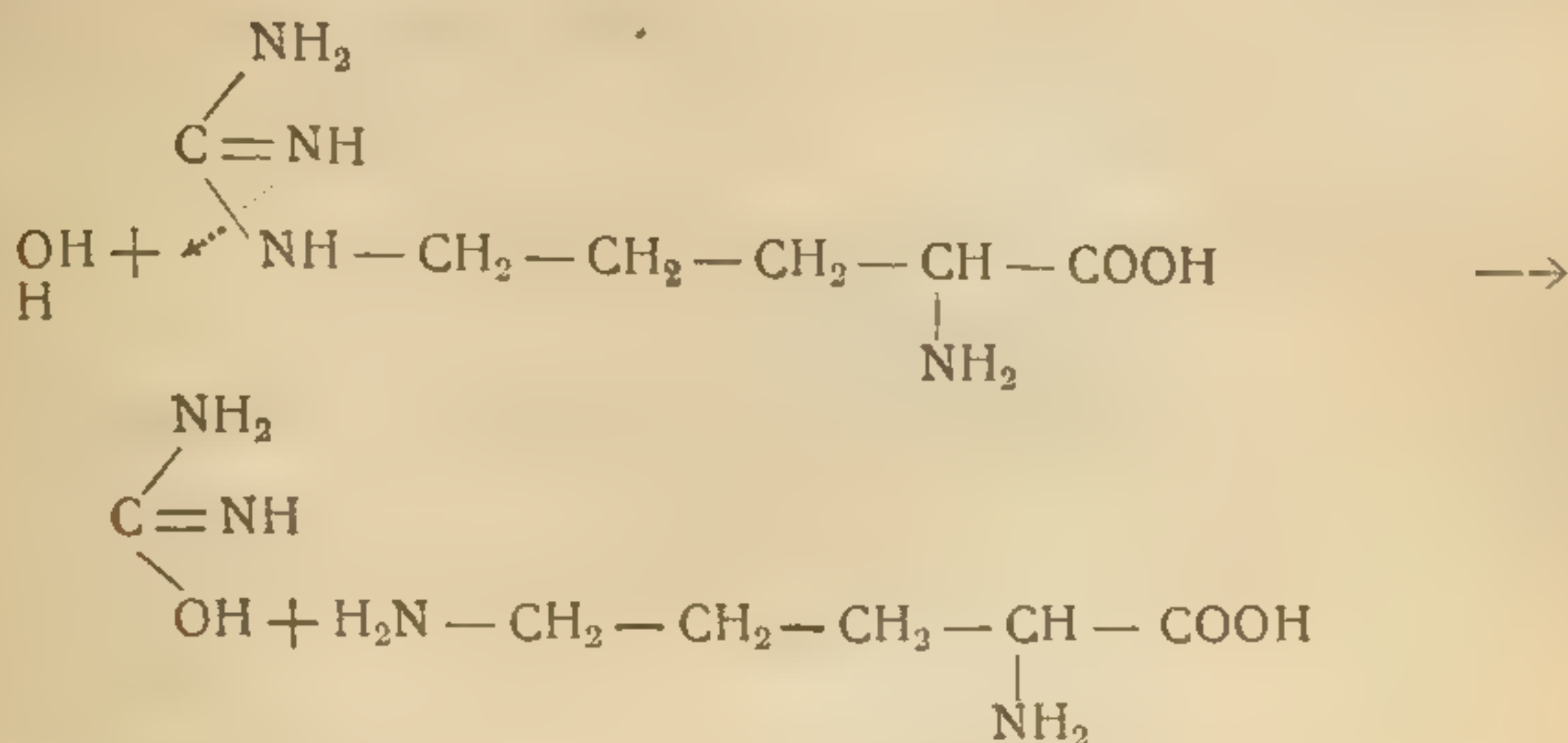


и, наконец, в гуани...
вании дает мети...
слоты в креатин...

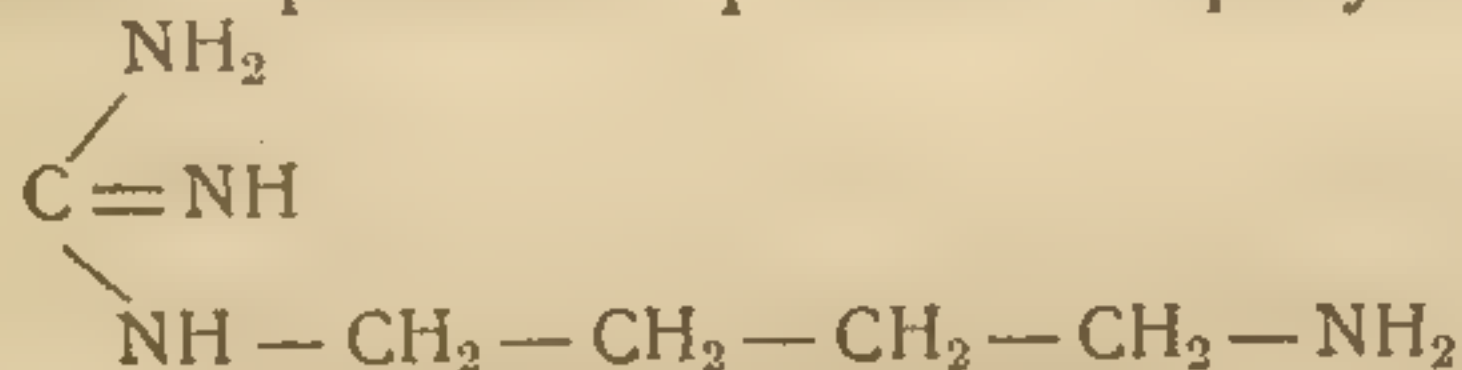
9. Гуанидиновые производные и мочевина.

Среди биодериватов встречаются нередко соединения, содержащие гуанидиновую группу. Мы ее находим в аргинине, креатине и креатинине.

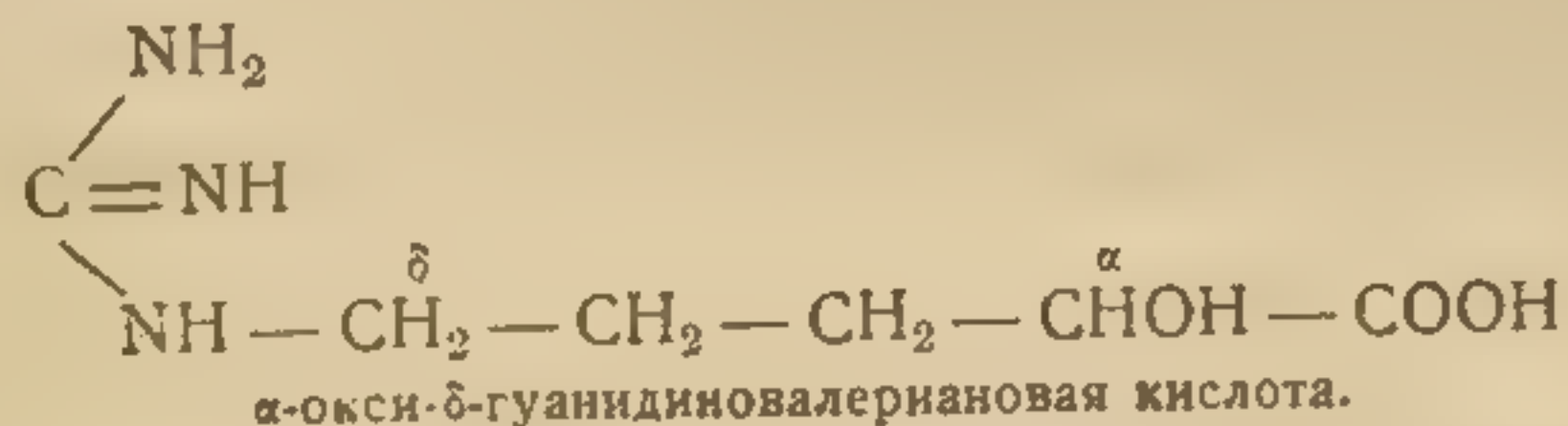
Аргинин в организме испытывает разнообразные изменения. При действии аргиназы он расщепляется на изомочевину и орнитин.



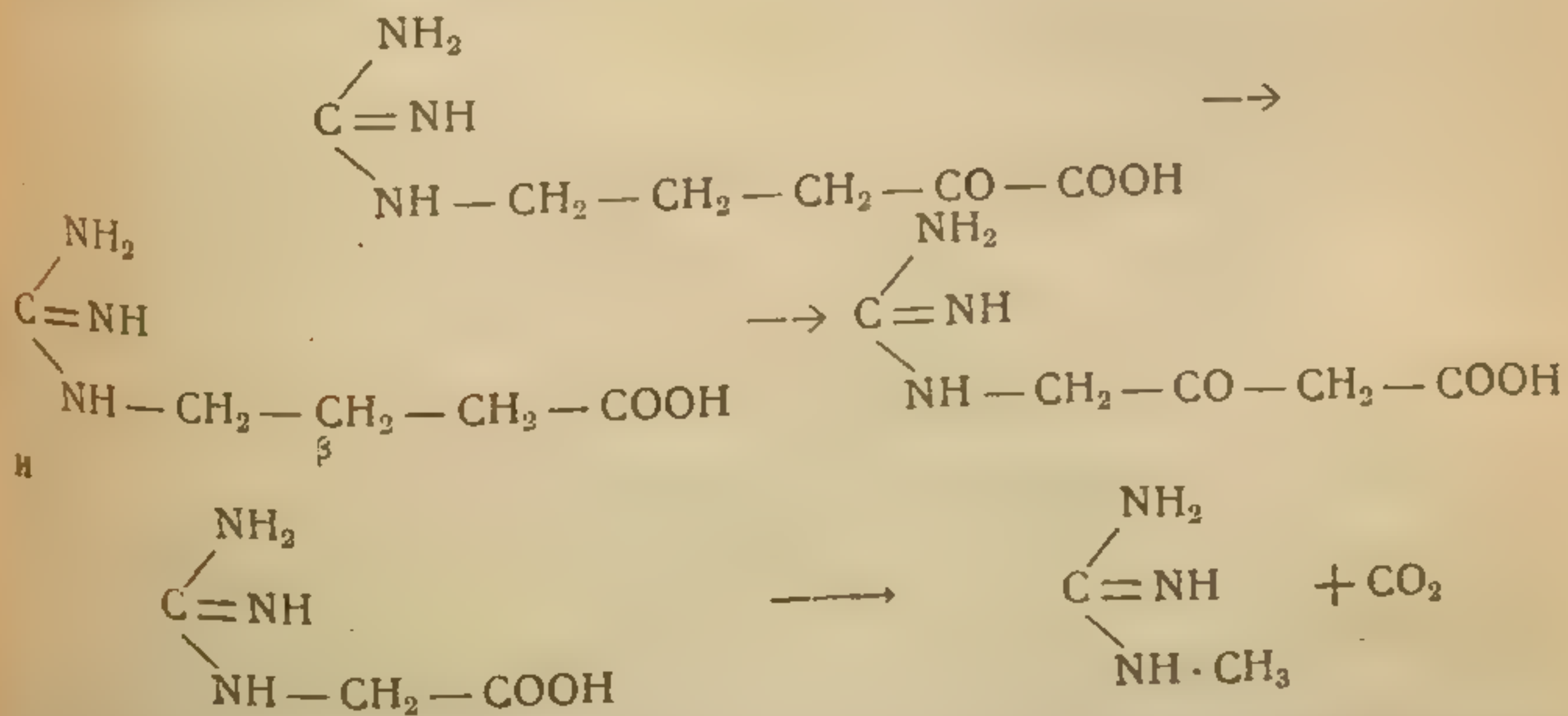
При декарбоксилировании аргинина образуется агматин:



Дезаминирование приводит к образованию аргининовой кислоты:

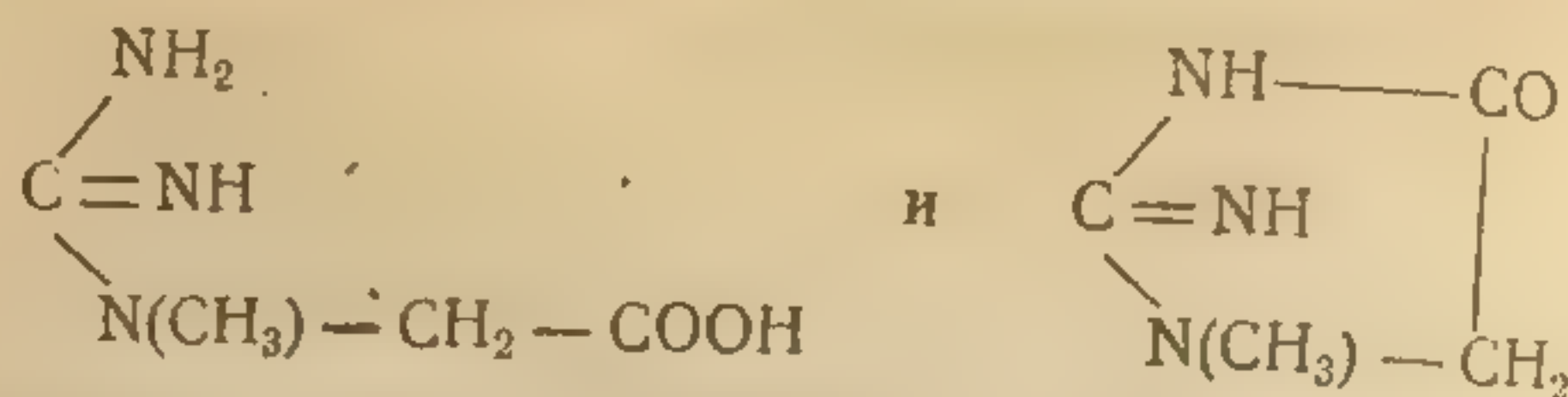


Последняя, испытывая окисление, переходит последовательно в следующие соединения:

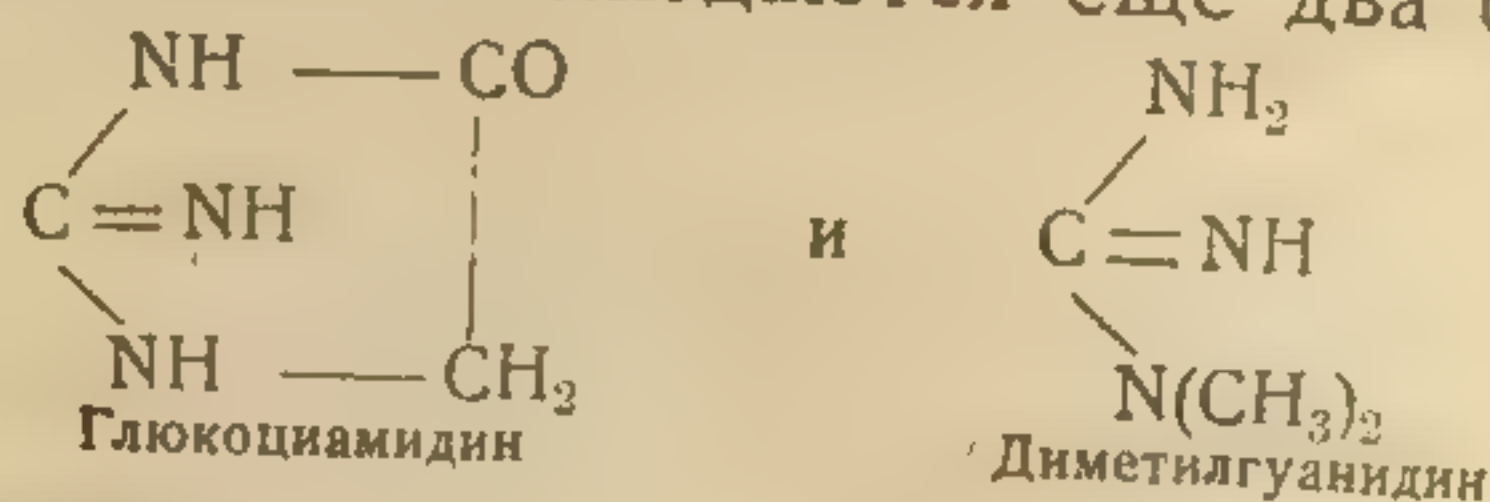


и, наконец, в гуанидиновую кислоту, которая при декарбоксилировании дает метилгуанидин. Превращение гуанидинуксусной кислоты в креатин является специфической функцией щитовидной

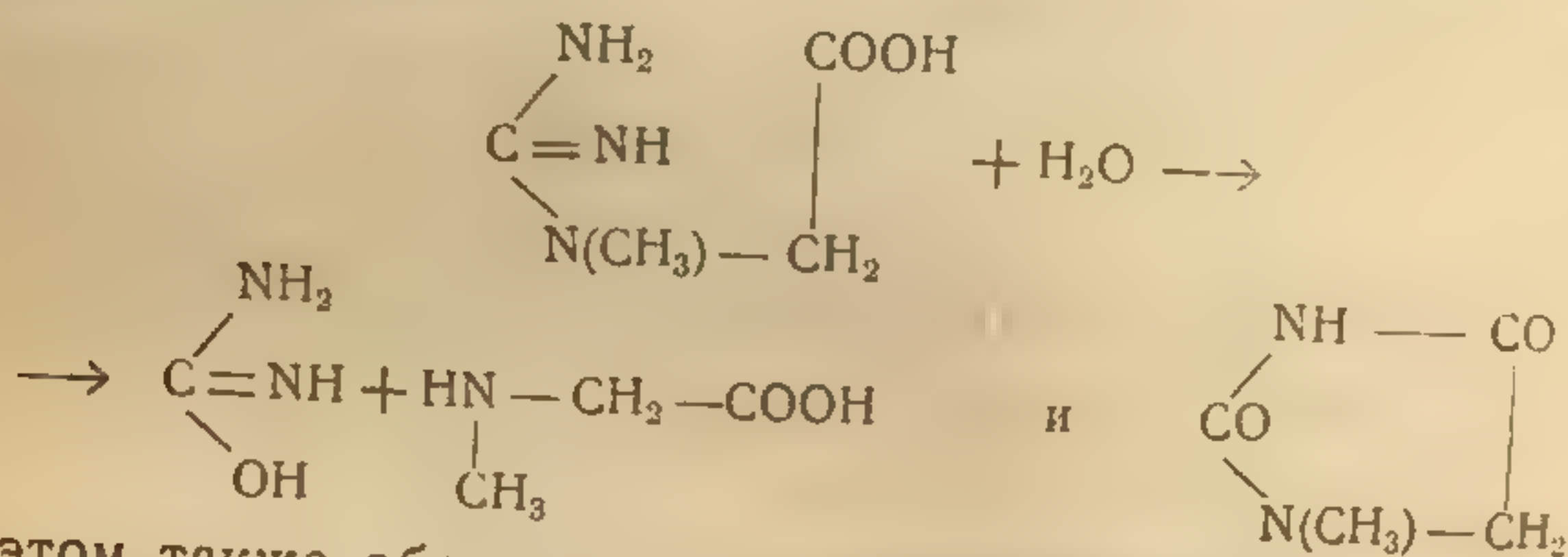
железы (Stuber и Stern), и состоит в том, что без отщепления карбоксила она метилируется с образованием креатина и креатинина:



Одновременно с этим наблюдаются еще два соединения:

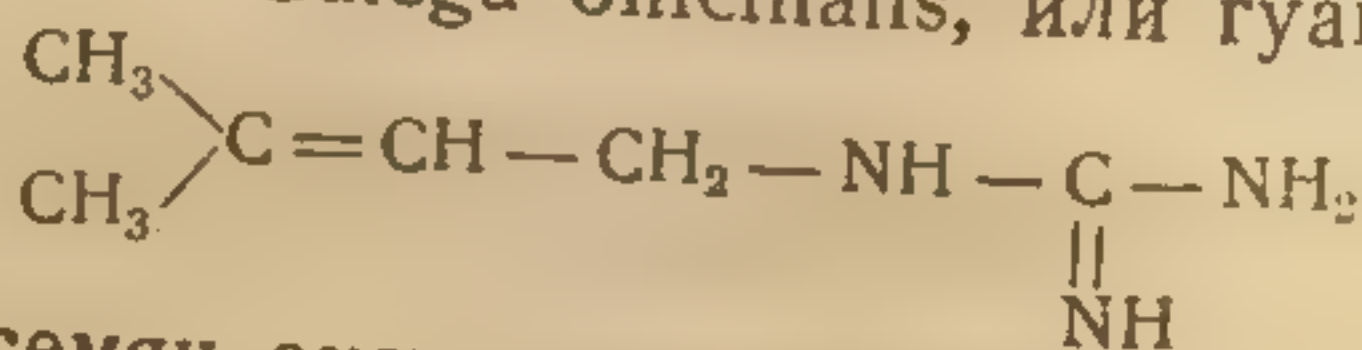


Креатин при кипячении с баритовой водой распадается на мочевину и саркозин:

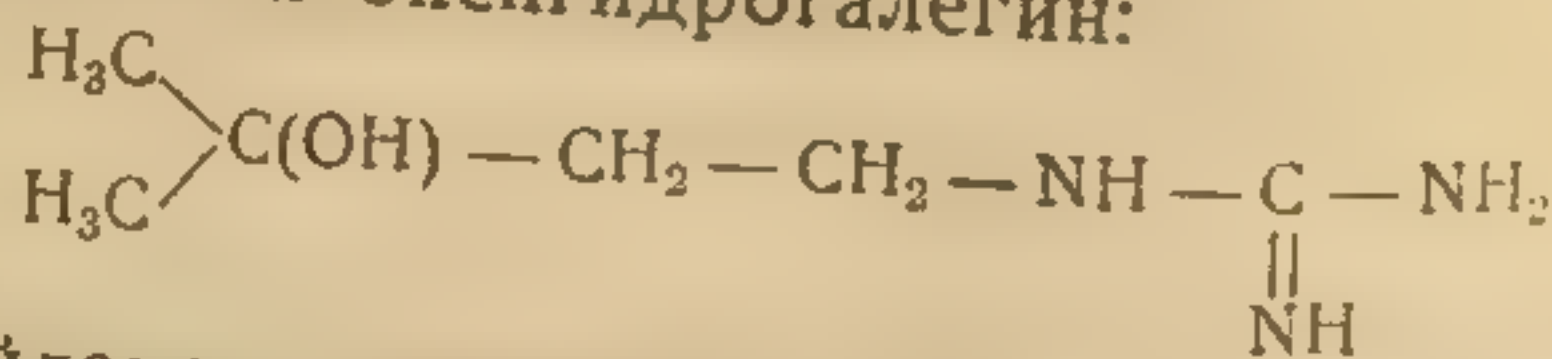


при этом также образуется метилгидантоин.

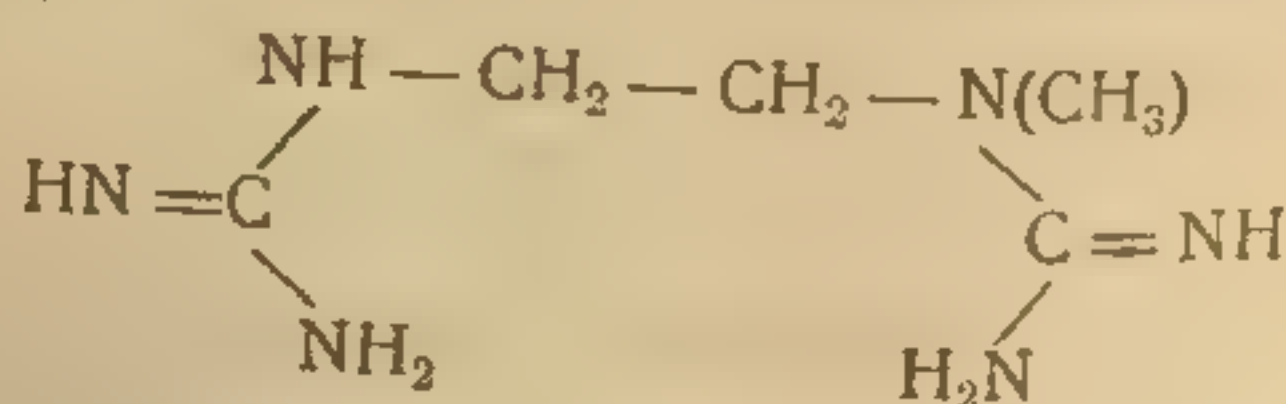
Креатин ¹⁾ находится в мясном экстракте; мясо содержит 0,4% креатина; в крови его 0,0065%, а креатинина 0,0015%. В растениях обнаружены креатин и другие гуанидиновые соединения, например, галегин в *Galega officinalis*, или гуанидиноамилеин:



и при гниении семян оксигидрогалегин:

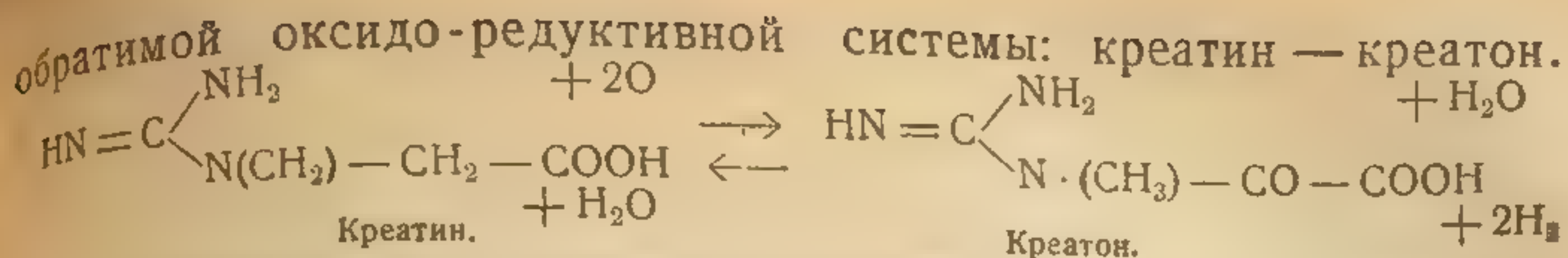


В моче найдено гуанидиновое производное—витиатин—следующего строения:

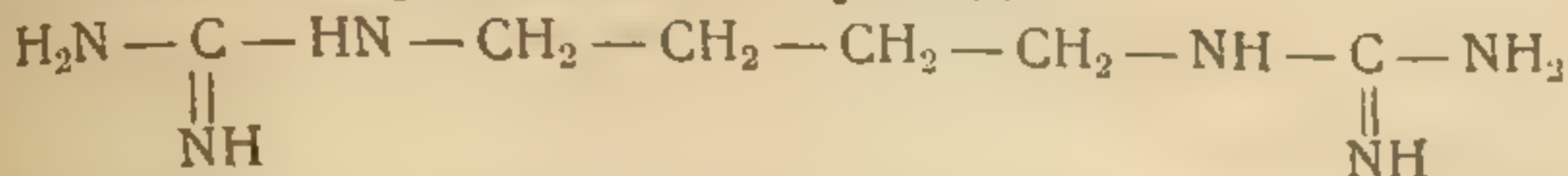


Из маточных растворов от карнозина В. Гулевич ²⁾ выделил метилгуанидинщавелевую кислоту, близкую по строению с креатином. Повидимому, это соединение, названное креатоном, способно образоваться из креатина, и вновь в него переходить; в мышцах, таким образом, можно предположить существование

¹⁾ A. Hunter. Creatine and Creatinine. K. Thomas, A. Milhorat и F. Techner. Zeit. physiol. Chem. **214**, 121 (1933) (креатинурия).
²⁾ Доклады Академии Наук, 1931.



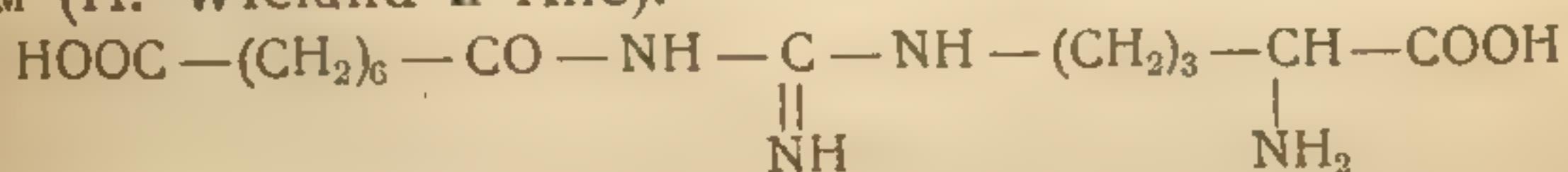
В аргининовой фракции экстракта из моллюска *Argca Noae* обнаружена органическая база, аркаин $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_6$, которая представляет собою тетраметилендигуанидин.



При кипячении с баритом это соединение распадается на мочевины и агматин (F. Kutscher)¹⁾.

Жабы яды.

В электрическом органе *Torpedo* обнаружено лабильное соединение, распадающееся на орто-фосфорную кислоту и креатин (фосфаген). Яд кожных желез жабы, буфотоксин $\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_{11}$ распадается при кипячении с HCl на буфоталин, аргинин и субериновую кислоту. Буфоталин напоминает по своему действию *Digitalis*; его активность усиливается субериларгининовым комплексом (H. Wieland и Alle):



Из шкур японской жабы *Gama* были изолированы гамабуфогенин $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_5$, гамабуфоталин $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_6$ и гамабуфотоксин $\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_{10}$, буфотионин и холестерол. Из 15 килограмм сухих шкур (1000 жаб) было получено 15 грамм буфотоксина (H. Wieland и F. Vocke).

Из секретов различных пород жаб были выделены следующие группы ядов: 1) буфотенины, 2) буфофагины, 3) буфотоксины. Буфотенины получены в виде флавианатов. Они увеличивают кровяное давление и стимулируют гладкие мышцы. Они являются производными β -индолэтиламина. Буфотенин из *Bufo vulgaris* имеет близкое отношение к бетайну триптофана (Ch'an Su). Буфофагины по своему физиологическому действию похожи на дигиталис, они содержат в своей молекуле ненасыщенные нейтральные группы, а также лактоновую группу и несколько гидроксильных групп, из которых одна связана с уксусной или муравьиной кислотой. Буфотоксины по своему действию близки к буфофагинам, они разлагаются при действии кислот или щелочей. В состав молекулы буфотоксина входит буфофагин и субериларгинин. При гидролизе буфофагина 70% H_2SO_4 выделяется муравьиный альдегид.

Фармакологически жабы яды подобны растительным сердечным аглюконам. Цинобуфагин из *Bufo marinus* имеет формулу $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_5$. Он содержит лактон и третичный гидроксил и имеет неопределенный характер.

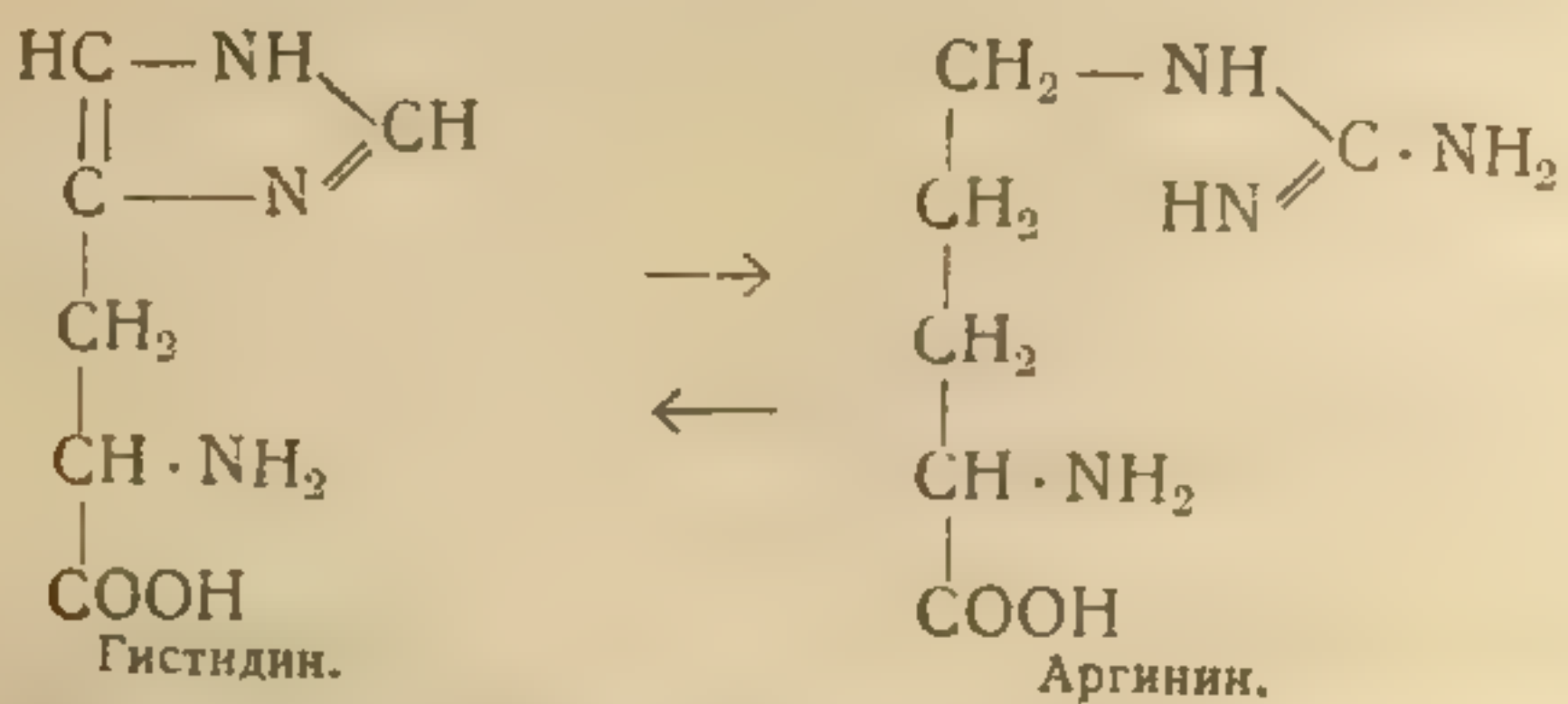
В то время, как сердечные яды растительного царства сочетаны с глюкозидами, жабы яды комбинируются с муравьиной или уксусной кислотами (H. Jensen и K. Chen)²⁾.

¹⁾ Zeit. physiol. Chem., **199**, 273, 277, (1931).

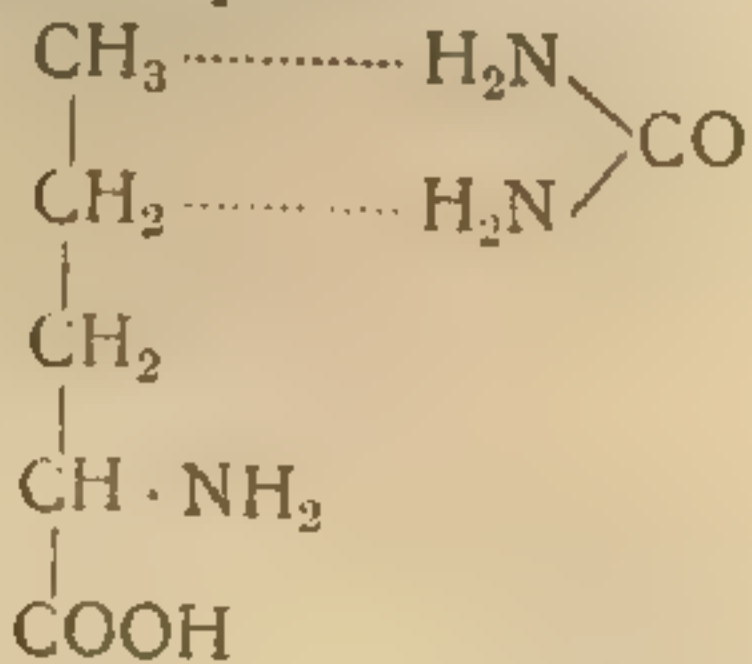
²⁾ Journ. biol. Chem., **97**, CXI (1932); Berichte Deutscher Chem. Ges., **65**, 1310, (1932 г.). Journ. biol. Chem. **104**, 307 (1934).

Превращение гистидина в аргинин.

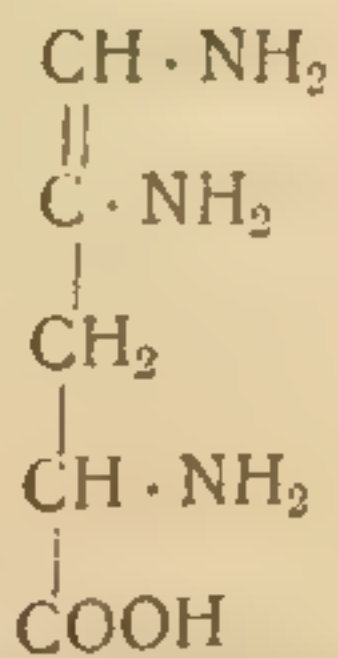
Согласно Askroyd и Hopkins¹⁾ гистидин и аргинин в организме могут взаимно превращаться друг в друга. Гистидин при переходе в аргинин испытывает разрыв имидазольного кольца, гидрирование и аминирование; при переходе аргинина в гистидин имеет место замыкание кольца, дегидрирование и дезаминирование.



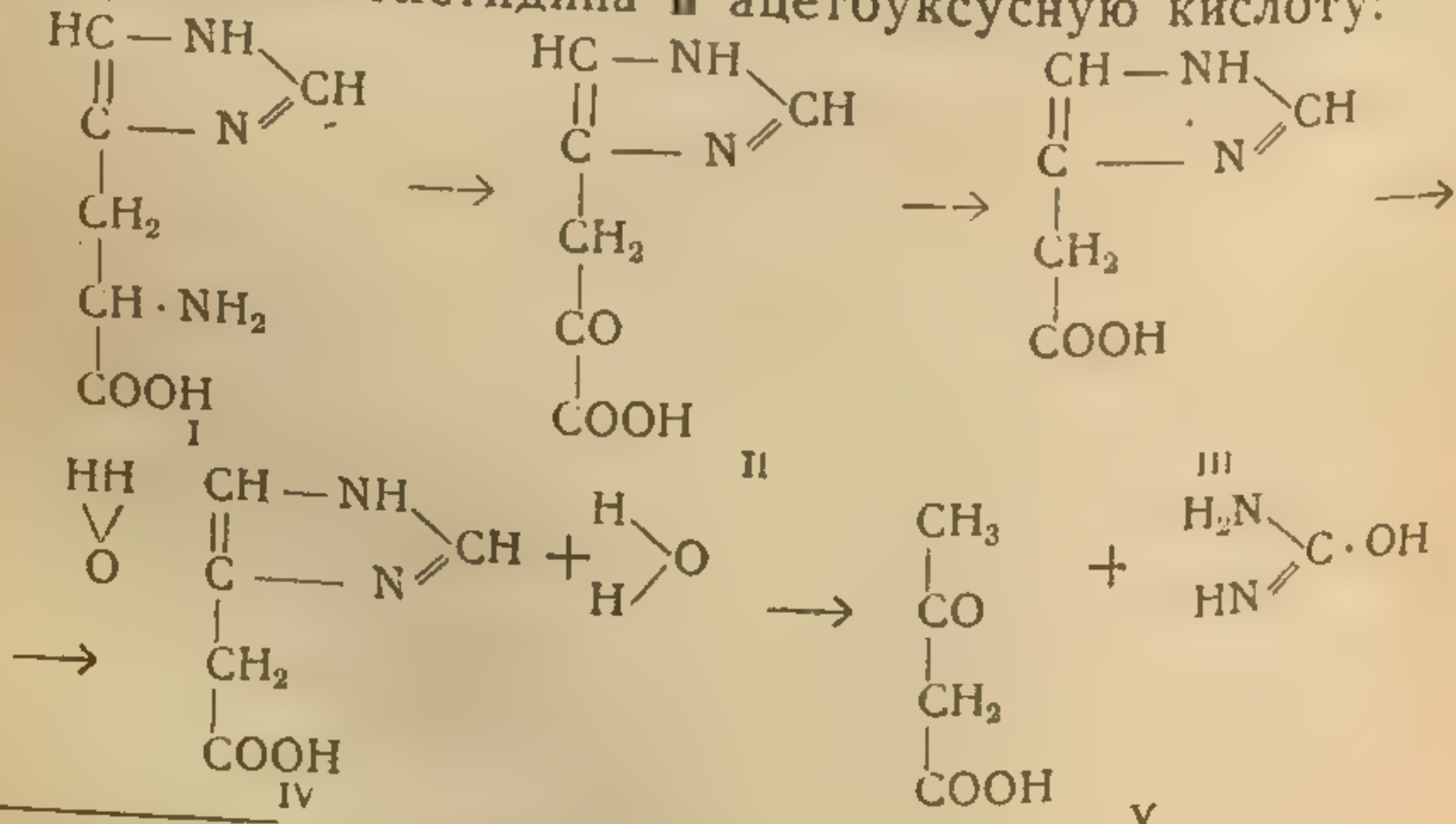
Расщепление гистидина на мочевину и α -амино-нор-валериановую кислоту можно рассматривать как видоизменение процесса превращения гистидина в аргинин:



Koessler и Hanke ²⁾ при расщеплении гистидина получили амин:



Dakin и Wakeman следующим образом объясняют превращение в организме гистидина в ацетоуксусную кислоту:



¹⁾ Biochem. Journ., **10**, 551 (1916).
²⁾ Journ. biol. Chem. **50**, 209 (1922).

²) Journ. biol. Chem., **59**, 803 (1924).

Производны
Гистиди

Имидазилмолочная кислота
Имидазилпирувиновая кислота
Имидазилпропионовая кислота
Гистамин
Мочевина и α -аминовалериановая кислота
Уроканиновая кислота
Карнозин
Метил-карнозин (ансерин)
Эрготионин, или тиазингистидина)
Тиогистидин
Мочевина и ацетоуксусная кислота
Тиаминопентеновая кислота
Пурины

При бактериално
гидантоин; агматин
нилагматин, аргинин
(D. Ackermann) ¹⁾; Vac
(F. Horn).

При цистинурии
лизин:



Это соединение
именно, желтое ок-
сидом, характерное
 $\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}$
обнаружен N-метил-β

Мочевина образ
аминокислот при ката
сутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
фенилаланин, глицил
аланилфенилаланин д
сначала в циановую
переходит в мочевин
ОН



ИЛИ

или
1) Zeit. physiol. Chem.
2) Biochem. Zeit. 131,
3) J. Warner и др.

Zeit. physiol. Chem.
Biochem. Zeit.
J. Warner

Производные гистидина и аргинина.

Гистидин

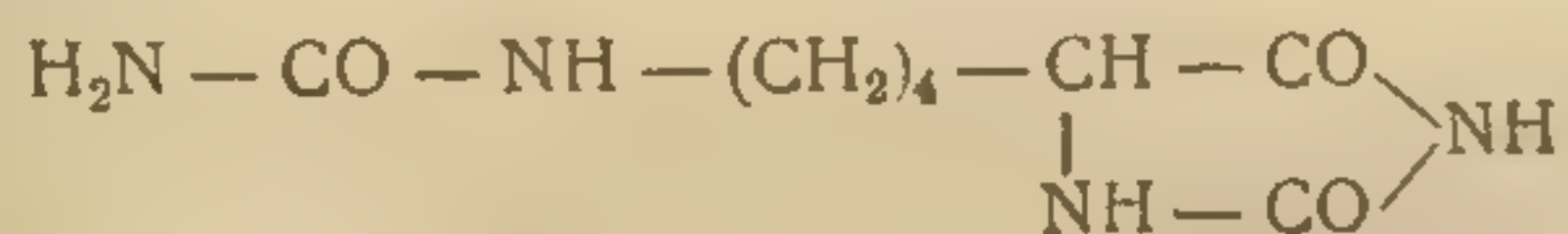
Имидазилмолочная кислота
Имидазилпирувиновая кислота
Имидазилпропионовая кислота
Гистамин
Мочевина и α -аминовалериановая кислота
Уроканиновая кислота
Карнозин
Метил-карнозин (ансерин)
Эрготионин, или тиазин (бетаин тиогистидина)
Тиогистидин
Мочевина и ацетоуксусная кислота
Тиаминопентеновая кислота
Пурины

Аргинин

Гуанидин- α -оксивалериановая кислота
Гуанидин- α -оксовалериановая кислота
Гуанидинвалериановая кислота
Агматин
Мочевина и орнитин
Субериларгинин
Креатин
Креатинин
Креатон
Метилгуанидин
Тетраметилендигуанидин (аркаин)

При бактериальном разложении креатина образуется метилгидантоин; агматин в этих условиях превращается в карбаминагматин, аргинин дает карбаминалорнитин или цитрулин (D. Ackermann)¹⁾; *Vac. ruosuaenus* содержит аргининодезимидазу (F. Horn).

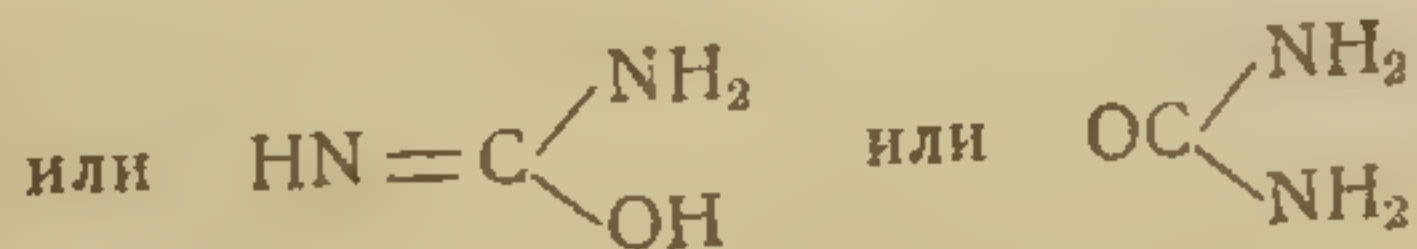
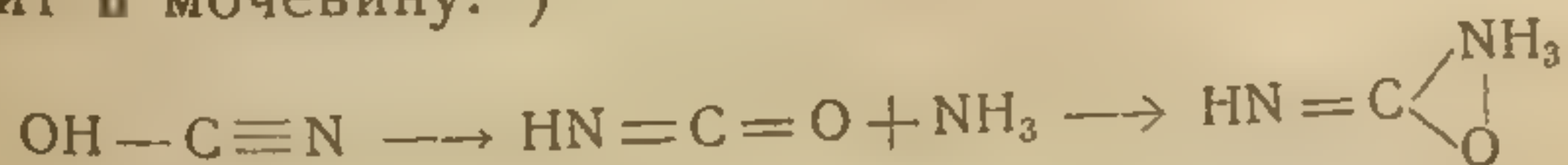
При цистинурии в моче обнаружен гидантоиндикарбамиллизин:



Это соединение дает реакцию Barrenscheen-Weltmann²⁾, а именно, желтое окрашивание с *p*-диметиламинобензальдегидом, характерное для наличия уреидной группировки: $\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH} - \text{R}$ (F. Hoppe-Seyler). При креатинурии в моче обнаружен N-метил- β (2)-аминопиперидон.

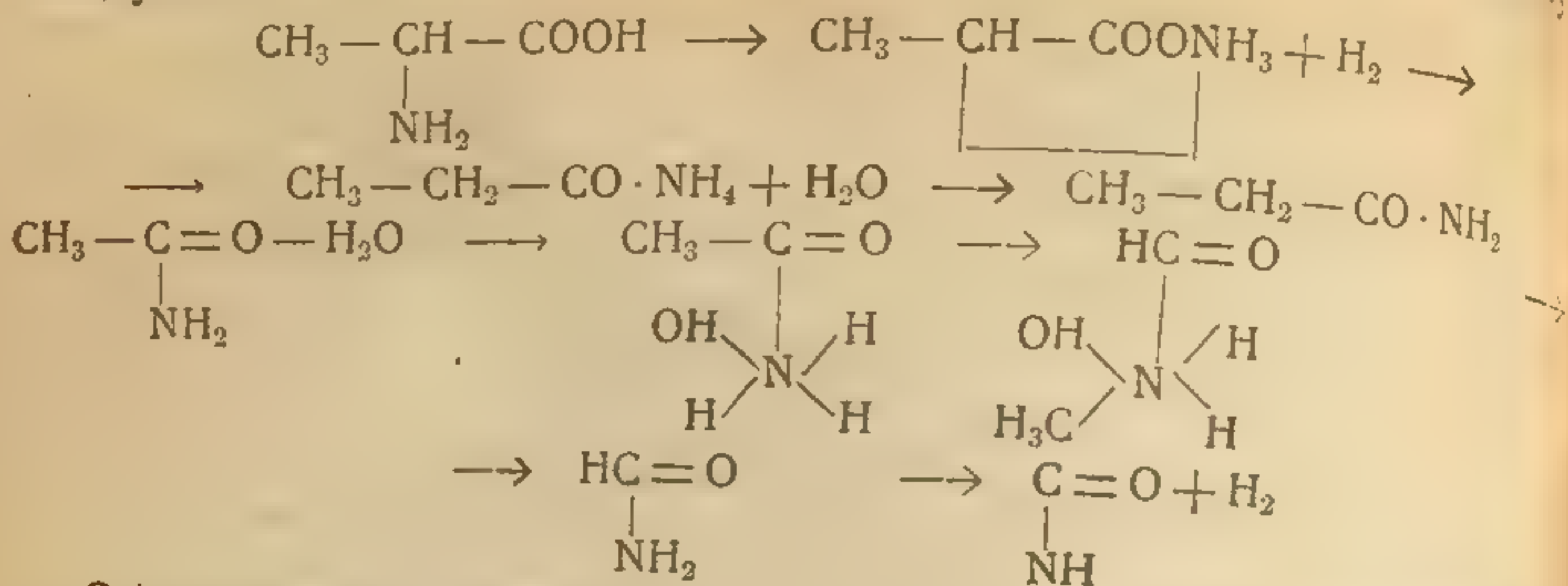
Мочевина.

Мочевина образуется не только из аргинина, но и из всех аминокислот при каталитическом окислении их на угле в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; глицин, аспарагин, глутаминовая кислота, фенилаланин, глицилглицин, циклоглицилглицин, циклофенилаланилфенилаланин дают мочевину, при этом они превращаются сначала в циановую кислоту, которая при действии аммиака переходит в мочевину:³⁾

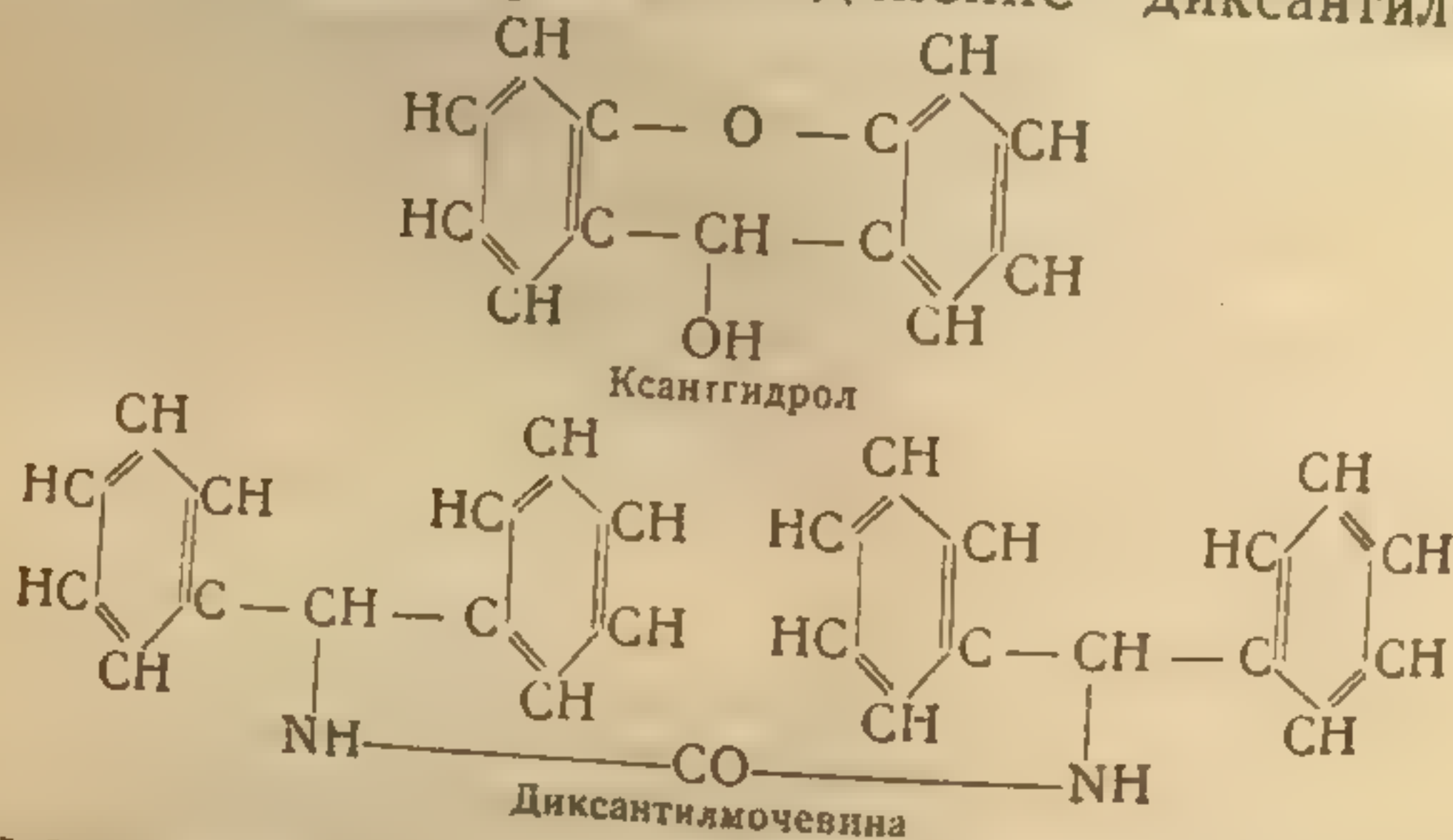


¹⁾ Zeit. physiol. Chem., 203, 66 (1931); Zeit. physiol. Chem. 214, 267 (1933).
²⁾ Biochem. Zeit. 131, 591 (1922); 140, 426 (1923).
³⁾ J. Warner и F. Stitt. Journ. Am. Chem. Soc. 55, 4807 (1933).

Циановая кислота происходит из аминокислот, повидимому, следующим образом:



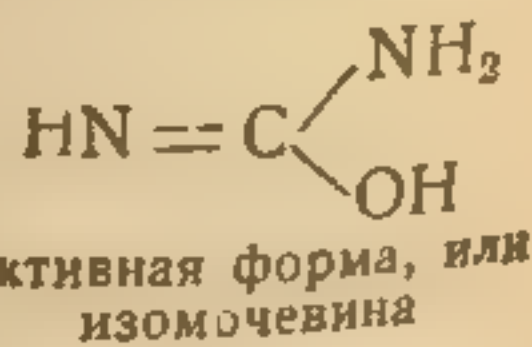
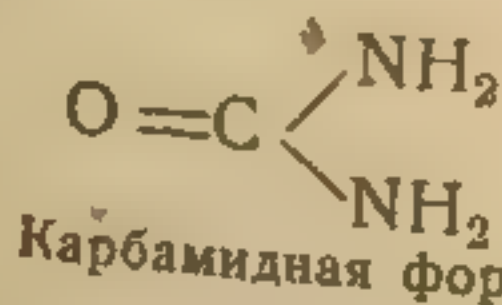
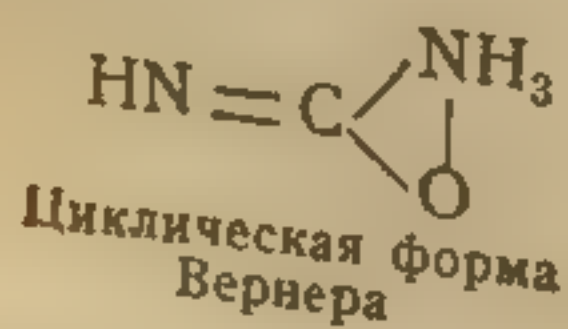
Образование мочевины из аминокислот при окислении их на угле было констатировано при помощи ксантгидрола по реакции Fosse'a; ксантгидрол дает даже с весьма разбавленными растворами мочевины нерастворимое соединение — диксантил-мочевину:



Печень заключает фермент, превращающий аминокислоты в мочевины; еще лучше мочевины образуются из циклодипептидов и пептидов; аргинин при этом не принимает участия. Процесс идет в присутствии кислорода, при $P_n 5,9$ Образование мочевины не происходит непосредственно из аммонийных солей. (Kyoji Kase). *Aspergillus niger* способен расщеплять гуанидин на мочевины и аммиак, но только в присутствии глюкозы и пептона; этот микроорганизм содержит гуанидиназу и лишен уреазы.

Уреаза, повидимому, имеет характер глобулина; она разрушается при пептическом переваривании (Waldschmidt-Leitz и Steigerwald¹⁾).

Для мочевины принимают следующие изомерные формы строения:



Велеровский синтез мочевины из цианата аммония протекает следующим образом: $\text{NH}_4\text{O} - \text{C} \equiv \text{N}$ (цианат аммония) при отнятии NH_3 переходит в эноль: $\text{OH} - \text{C} \equiv \text{N}$ (изоциановая кислота);

¹⁾ Tauber и Kleiner. Journ. biol. Chem. 105, 411, (1934).

энзоль перегру-
вая кислота); к
циклическая ф

Повидимому
динамических
ных. Растения
аммиака и дале
ных организмов
которая затем
встречающейся
у животных на
и у высших гри
ние азотистого
ших растений (I

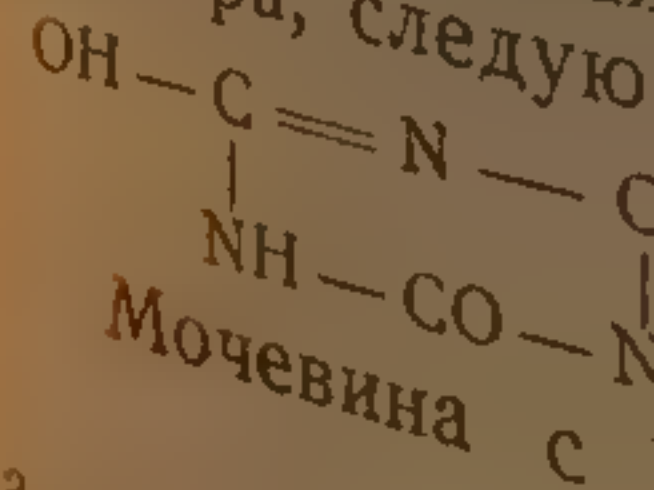
Аспарагин и мо
в растительных и ж

В темноте расте
него азотистые сое
не имеющее места

Толуол подавляет
аспарагина. Аспараг
проростания семян.

Аммиак презерв
синтеза белков.

Некоторые ис
синтетически, яв
лин (бромдиэтила
мочевина), барб
(диэтилбарбитур
этилбарбитурова
веронал. К цик
смотренные выш
производные. П
и изоциануровая
изомера, следую



а с глюкуроново
В нормальной
лейцин, аланин,
аланин, аспараги
Из 40 литров
и именно 0,6 г
гидроксида в вид

¹⁾ Некоторые жи
роса имеет щелочну
Soc., 47, 1751). Реакци
аммиака. Zeit. physi

эноль перегруппировывается в кетоформу: $\text{HN}=\text{C}=\text{O}$ (циановая кислота); к ней вновь присоединяется NH_3 , причем возникает циклическая форма $\text{HN}=\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{NH}_3 \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$.

Повидимому, циановая кислота имеет большое значение в биодинамических превращениях аминокислот у растений и животных. Растения способны ее синтезировать из углекислоты и аммиака и далее превращать в аминокислоты. В тканях животных аминокислоты окисляются в циановую кислоту; которая затем преобразуется в мочевины¹⁾. При действии уреазы, встречающейся в бобах сои, мочевина распадается на NH_3 и CO_2 . У животных нахождение уреазы не наблюдается, так же как и у высших грибов, содержащих мочевины, которая имеет значение азотистого резерва, подобно аспарагину и глутамину у высших растений (Н. Н. Иванов).

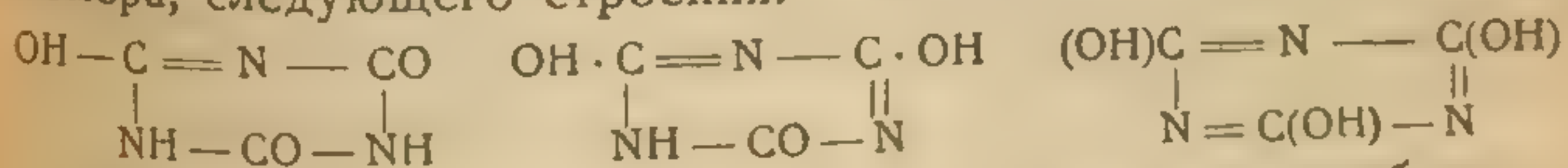
Аспарагин и мочевина являются фиксаторами и обезвреживателями аммиака в растительных и животных организмах.

В темноте растение неспособно ассимилировать NH_3 и синтезировать из него азотистые соединения; в этом случае происходит отравление аммиаком, не имеющее места при доступе света.

Толуол подавляет синтетические функции у lupina, а именно образование аспарагина. Аспарагин образуется из аминокислот, например, из лейцина при прорастании семян.

Аммиак презервируется в форме аспарагина и затем мобилизуется для синтеза белков.

Некоторые искусственные производные мочевины, полученные синтетически, являются снотворными средствами, например, адалин (бромдиэтилацетилмочевина), бромураль (бромизовалерианилмочевина), барбитуровая кислота (малонилмочевина), веронал (диэтилбарбитуровая кислота) пентеналь или циклопентенил-этилбарбитуровая кислота, еще более сильнодействующая, чем веронал. К циклическим дериватам мочевины относятся рассмотренные выше имидазоловые, пиримидиновые и пуриновые производные. При плавлении мочевины образуется биурет и изоциануровая кислота. Последняя имеет по Гантцшу три изомера, следующего строения:



Мочевина с фенилгидразином дает фенилсемикарбазид:



а с глюкуроновой кислотой—уреидоглюкуроновую кислоту.

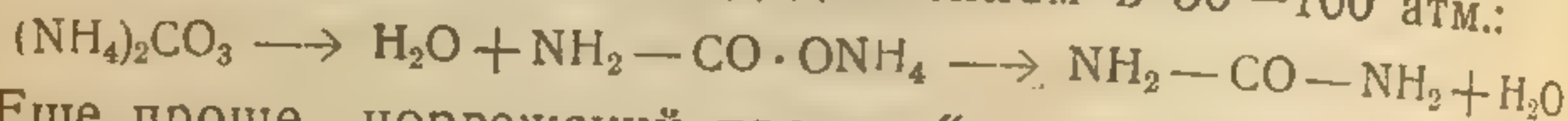
В нормальной моче человека (в 300 литрах) были обнаружены лейцин, аланин, *l*-пролин, *dl*-пролин, изолейцин, валин, фенил-аланин, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота.

Из 40 литров мочи были выделены пиридиновые производные, и именно 0,6 г тригонеллинхлорида и 0,31 г метилпиридиний-гидроксида в виде хлорауратов.

¹⁾ Некоторые живые растения (хлопок) выделяют аммиак и триметиламин; роса имеет щелочную реакцию (Power и Chesnut. Journ. Am. Chem. Soc., 47, 1751). Реакция K. Linderstrem-Lang'a и H. Halter'a открывает $1,4 \cdot 10^{-5}$ мг аммиака. Zeit. physiol. Chem. 220, 5 (1933).

Мочевина усваивается растениями лучше, чем соли аммония (карбонат, карбамат, нитрат, сульфат) и поэтому теоретически считается идеальным удобрительным веществом; содержа 46% азота, мочевина весьма экономична в смысле транспорта. Она применяется для удобрения садов, огородов, чайных и каучуковых плантаций в недождливых областях; вследствие легкой растворимости в воде мочевина однако не может применяться в странах с часто выпадающими дождями.

Добывается мочевина синтетически из углекислого аммония по способу Matignon и Fréjacques при нагревании его при 130—150° в течение 2—3 часов под давлением в 50—100 атм.:



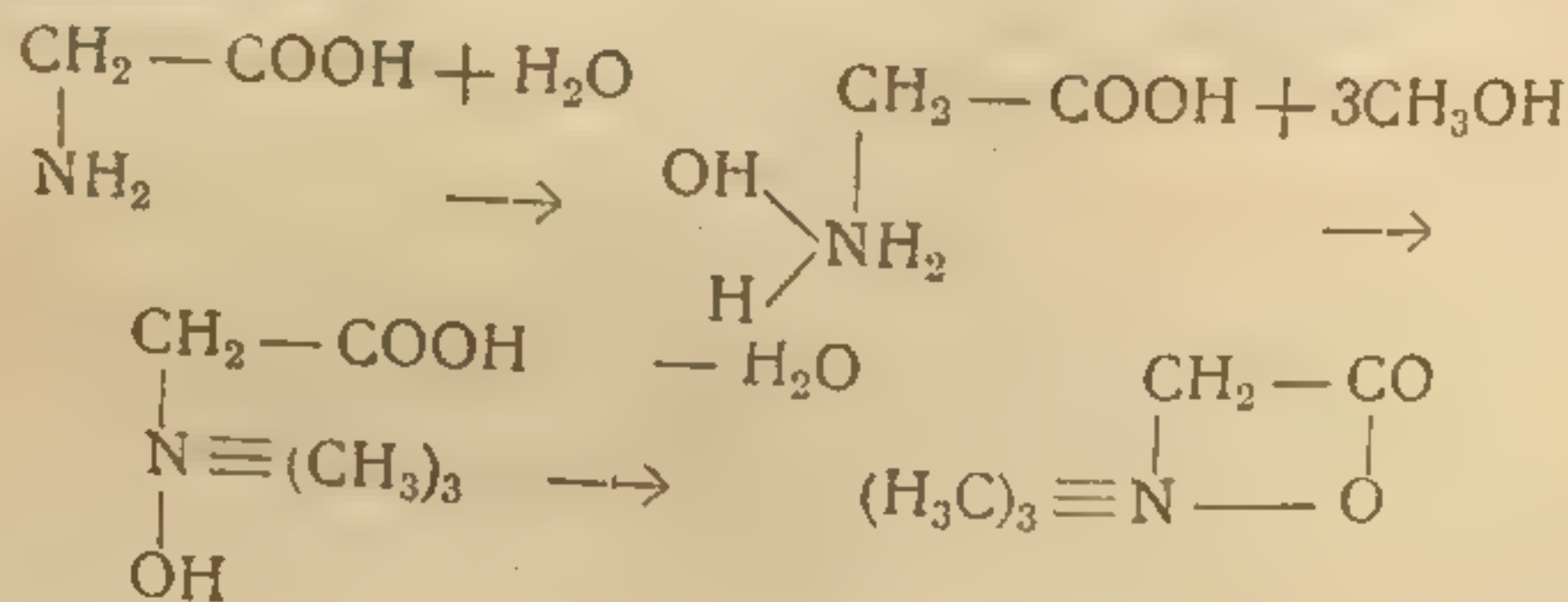
Еще проще „норвежский процесс“, состоящий в пропускании углекислоты при 130—140° над смесью: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CaCl}_2$.

Кроме того для синтеза мочевины практикуется цианамидный процесс, нагревание карбида кальция при 800—1000° в струе азота в присутствии CaCl_2 , снижающего температуру реакции с 1200° до 800°.

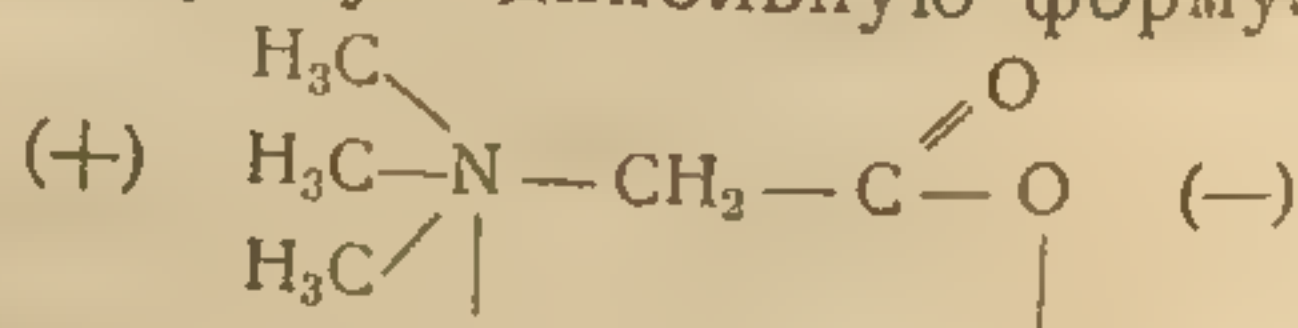
Цианамид кальция превращается в мочевины при действии серной кислоты при 70—80°¹⁾.

10. Бетаины.

Аминокислоты при метилировании переходят в так называемые бетаины. Например, глицин превращается в ангидрид триметилглицина.



Р. Pfeiffer²⁾ полагает, что бетаины не являются циклическими, а должны иметь открытую дипольную формулу



Это доказывается солевой природой бетаинов и неподчинением их стерическим законам циклических соединений. Только дипольная формула допускает существование изомеров *cis* и *trans*, каковые фактически наблюдаются у триметилбетаинов парааминокоричной кислоты, парааминохлоркоричной кислоты и параамино- α -нитрофенилкоричной кислоты.

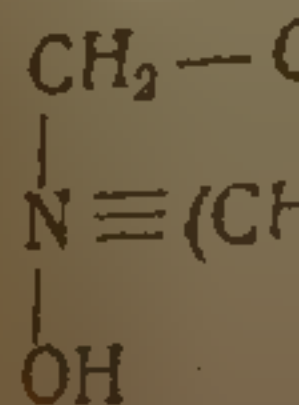
Бетаины встречаются не только в виде биодериватов аминокислот и аминокислот, но и в составе сложных алкалоидоподобных образований, которые при гидролизе, среди продуктов

¹⁾ H. Curtis. Fixed Nitrogen, 1932.

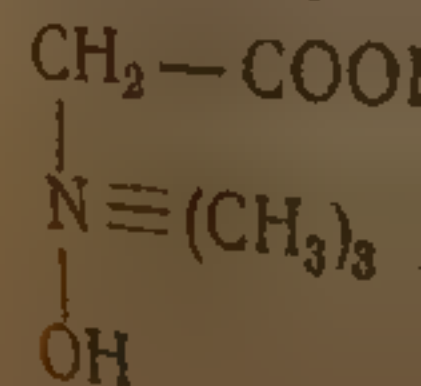
²⁾ Lieb. Ann., 465, 20 (1928); Ber., 55, 1762 (1922).

распада, содержа-
дены, например,
расщеплении моч-
бетаин, аденин, э-
и крагонин $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$, изом-
 $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$, изом-
той он отщепляет
фатом в присутс-
(Engeland и Kuts-
дающиеся на моче-
тин и цитрулинов-

Глицилбетаин
при сахароварении
органах, например,
и в почках быка.
источником тримет-



При дрожжевом
распадается на три-



Дрожжи и плесне-
лением аммиака, исп-
спирт, как источник

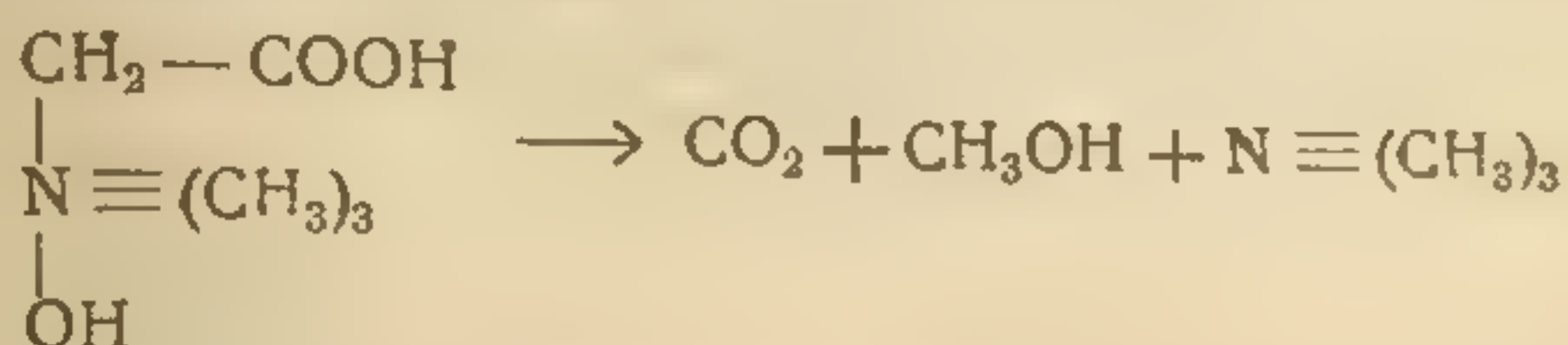


G. Klein и H. L.
алкалоидов в раст-
пользуясь способом
и тригонеллина в пр-
шее количество бета-
роваемые ростки Tri-
зеленые. Кормление
новой кислотой вы-
гликоколь не увеличи-
При кормлении п-
вает на перестройку
одновременном мети-
В организмах мети-
гонеллин, стахидрин
бетаинирование, явл-
биодериватов, подо-
эфиров, серных эфир-

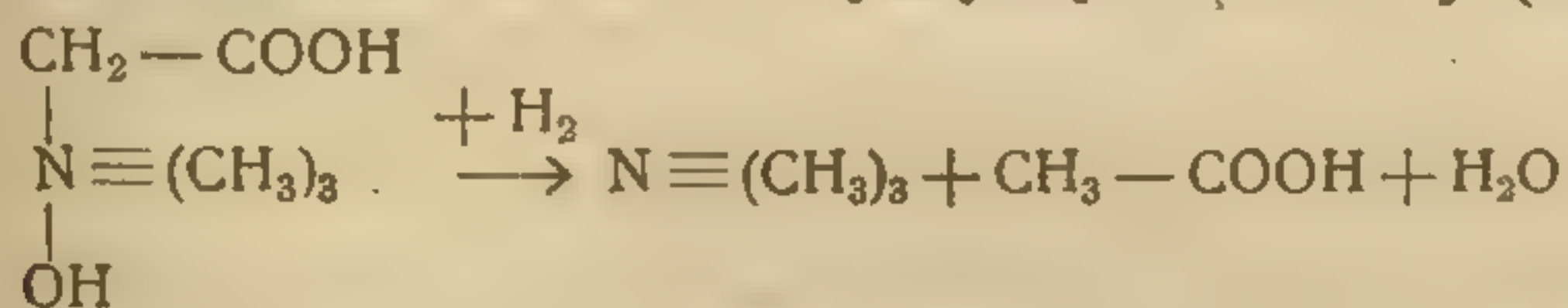
¹⁾ Zeit. Biol. 59, 418 (1923)
2) Садыков. Курс био-

распада, содержат бетаины; подобного рода бетаиногены найдены, например, в мышцах *Eledone moschata* (каракатица); при расщеплении мышечной ткани образуются аргинин, таурин, бетаин, аденин, эледонин $C_{14}H_{30}N_2O_8$, гомоэледонин $C_{15}H_{32}N_2O_8$, и крагонин $C_{13}H_{26}N_2O_3$. В мышцах голотурии найден бетаиноген $C_{14}H_{30}N_2O_3$, изомер эледонина; при нагревании с соляной кислотой он отщепляет бетаин (Ackermann). Аргинин с диметилсульфатом в присутствии MgO дает бетаинообразные продукты (Engeland и Kutscher; W. Zimmermann и A. Canzanelli), распадающиеся на мочевины и орнитин- α -бетаин или α -N-метилорнитин и цитрулиновые производные.

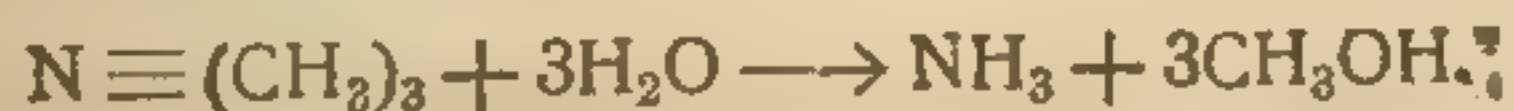
Глицилбетаин обнаружен в свекловичной мелассе, остатке при сахароварении; во многих растениях и во многих животных органах, например, в экстрактах из *Mytilus edulis*, в органах рыб и в почках быка. При разложении энзимами бетаин служит источником триметиламина:



При дрожжевом брожении бетаин, подобно аминокислотам, распадается на триметиламин и уксусную кислоту (Effront):



Дрожжи и плесневые грибки разлагают триметиламин с выделением аммиака, используя образующийся при этом метиловый спирт, как источник углерода



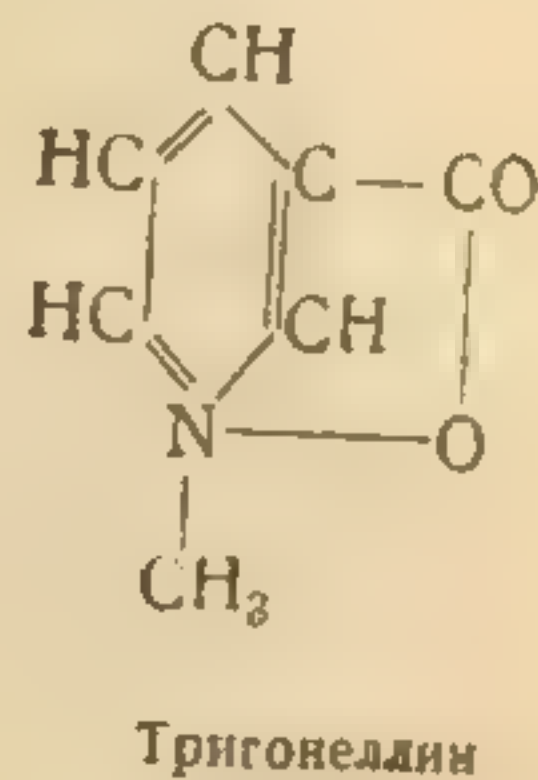
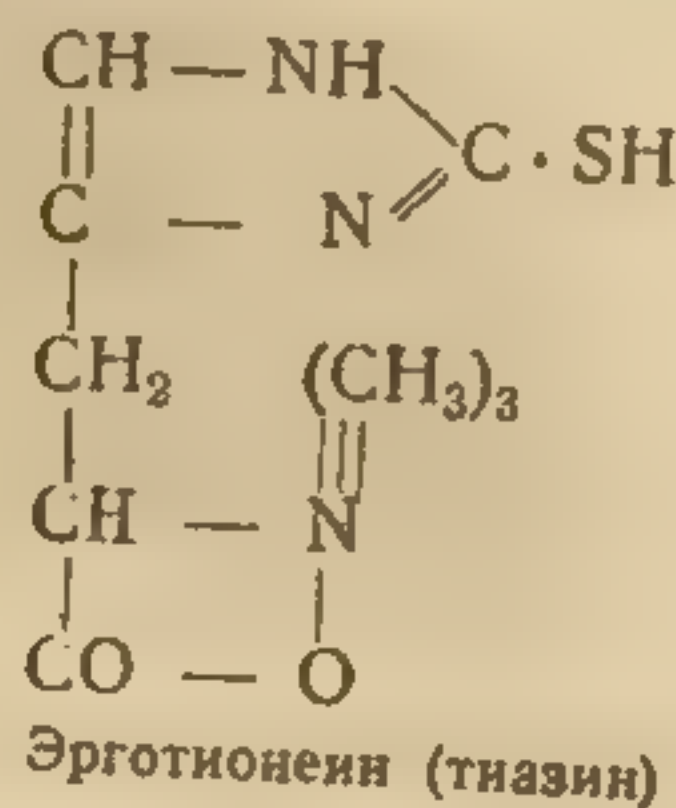
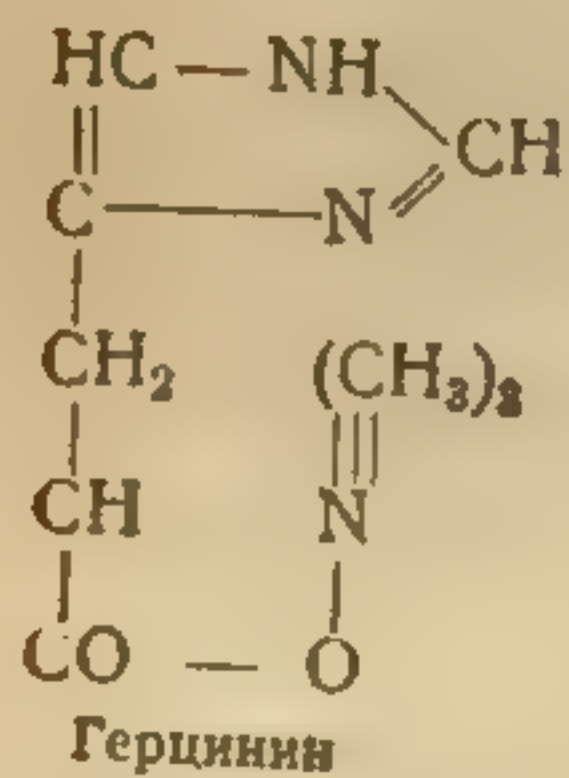
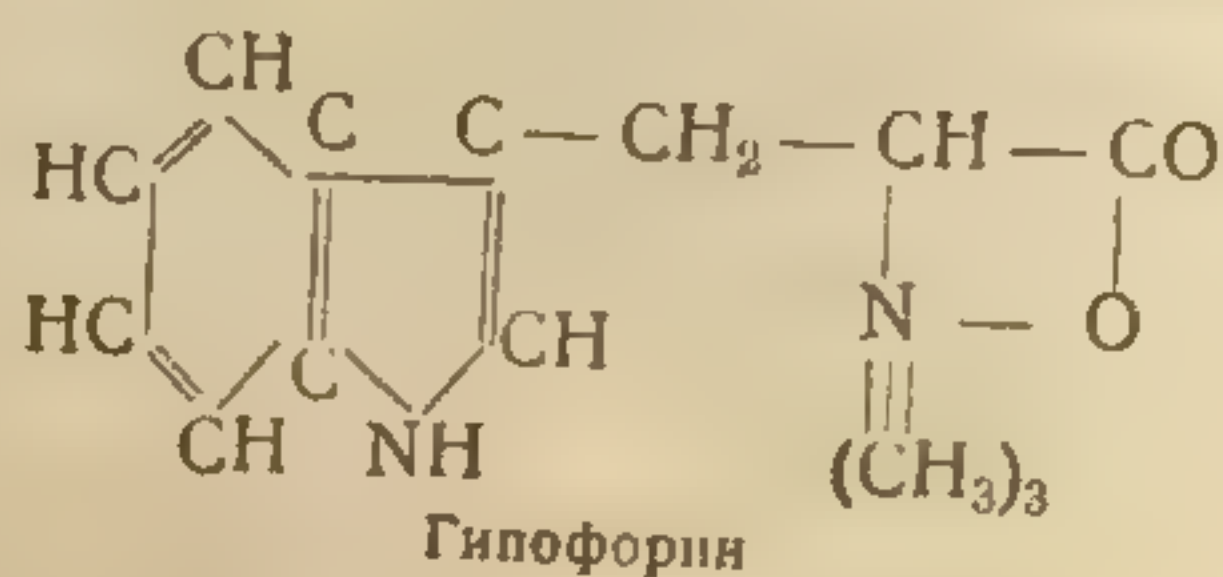
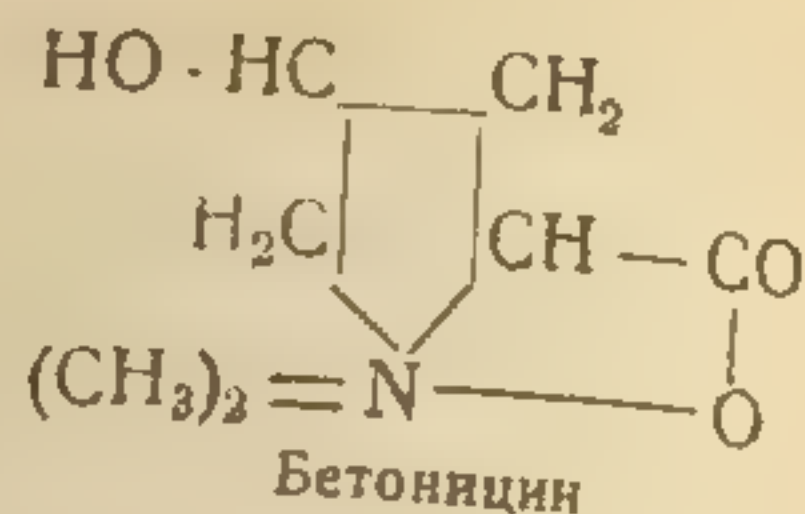
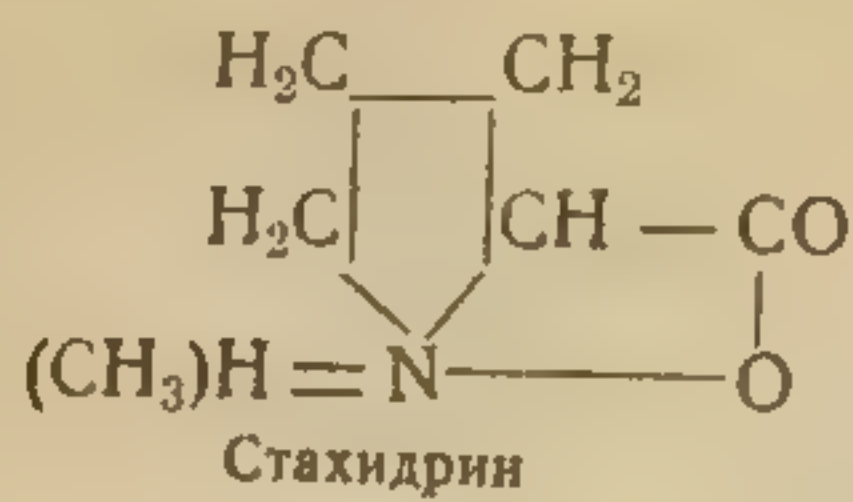
G. Klein и H. Linser¹⁾ проследили образование бетаинов и алкалоидов в растениях *Trigonella*, *Stachys*, *Galeopsis*, *Dahlia*, пользуясь способом количественного определения стахидрина и тригонеллина в присутствии свободных аминокислот. Наибольшее количество бетаинов встречается в цветах и корнях. Этиолированные ростки *Trigonella* содержат больше тригонеллина, чем зеленые. Кормление растений орнитином, пролином, и глутаминовой кислотой вызывает усиленное образование бетаинов; гликоколь не увеличивает образования бетаинов.

При кормлении пролином образуется тригонеллин, что указывает на перестройку пятичленного кольца в шестичленное при одновременном метилировании.

В организмах высших животных бетаины, глицилбетаин, тригонеллин, стахидрин не испытывают изменений, в виду чего бетаинирование является одним из способов обезвреживания биодериватов, подобно фиксации их в форме глюкоуроновых эфиров, серных эфиров и т. п.

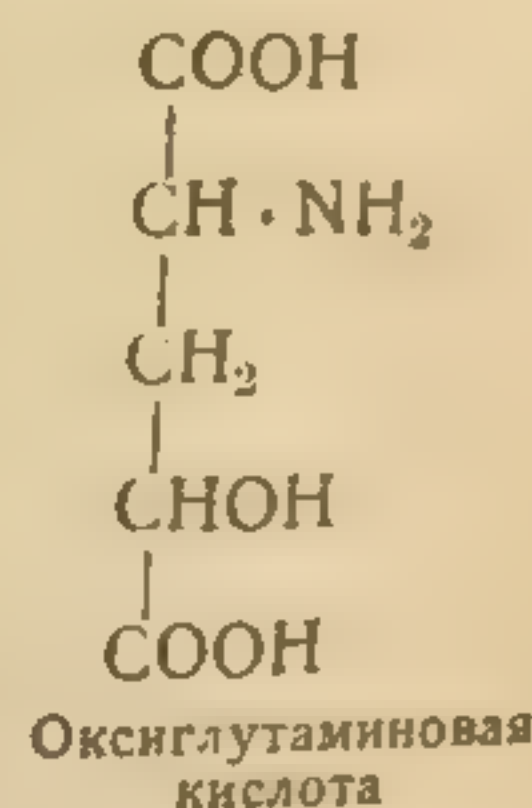
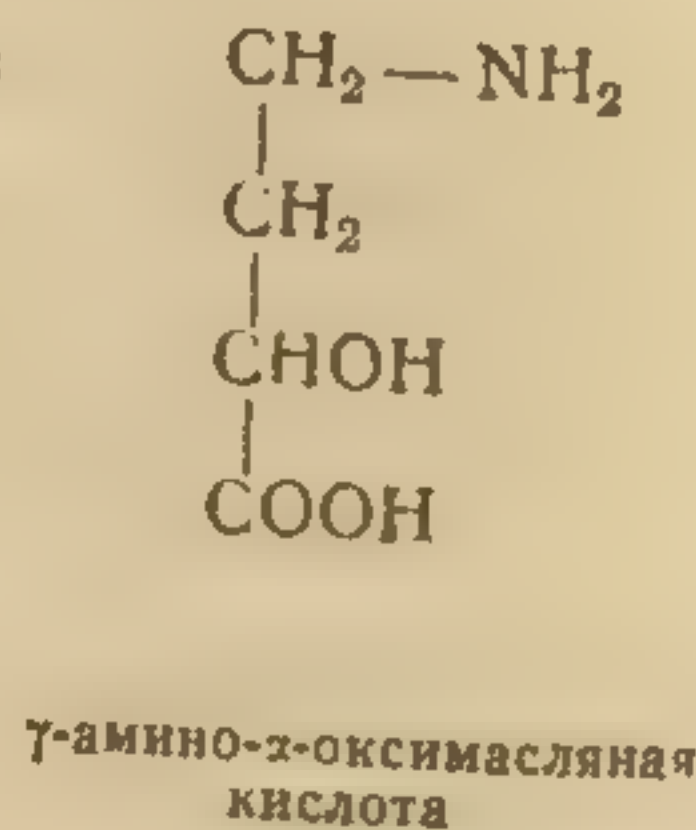
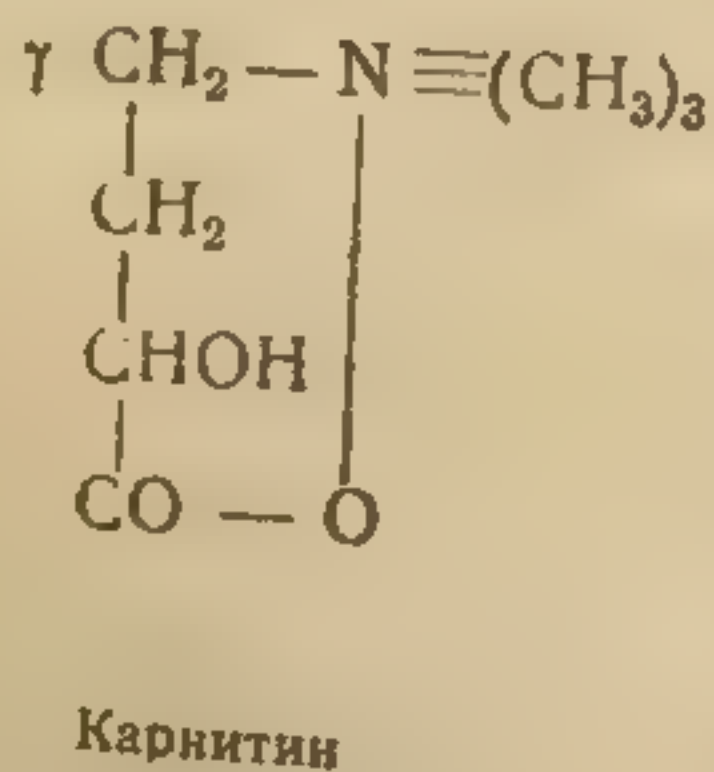
¹⁾ Zeit. Biol. 59, 418 (1912); Zeit. physiol. Chem. 219, 207 (1933).

В растениях встречается диметилбетаин пролина стахидрин, триметилбетаин триптофана гипофорин, триметилбетаин гистидина герцинин, триметилбетаин тиогистидина эрготионеин, диметилбетаин оксипролина бетоницин и метилбетаин никотиновой кислоты тригонеллин

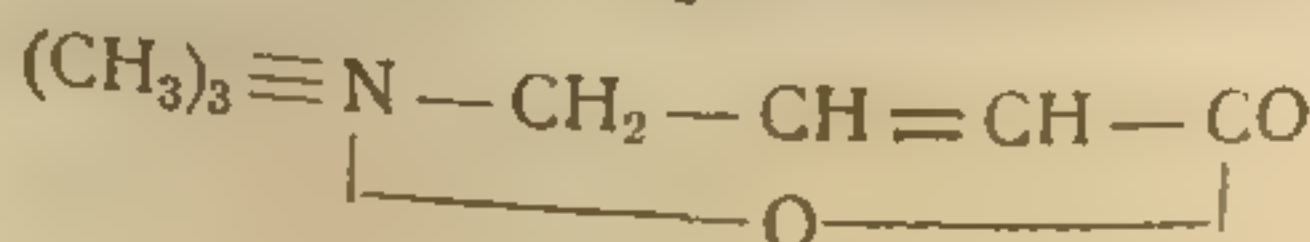


В моче содержание эрготионеина равно 5 или 6 мг/л., кроме того в ней находится 89,3 мг/л эрготионеин-подобных веществ, осаждаемых реактивом Folin-Wu, т. е. лактатом серебра. Эрготионеин осаждается окисью меди по Williamson-Meldrum. (M. Sullivan и W. Hess)¹⁾.

Из мясного экстракта выделен γ-триметил-α-оксибутиробетаин, или карнитин

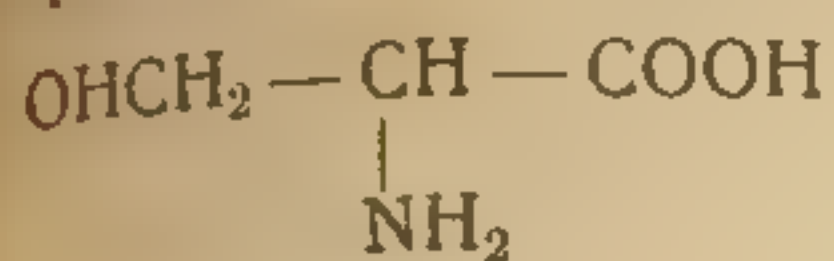


Карнитин происходит от γ-амино-α-оксимасляной кислоты, продукта декарбоксилирования оксиглутаминовой кислоты. Из мышц быка изолирован кротонбетаин:

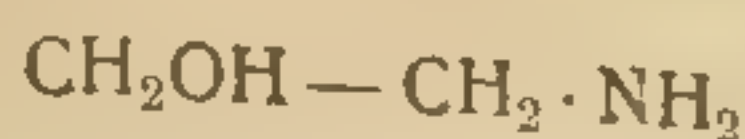


¹⁾ Journbiol. chem. 102, 71 (1933). Zeit. physiol. Chem., 209, 75 (1925). Biochem. Journ., 10, 557 (1916).

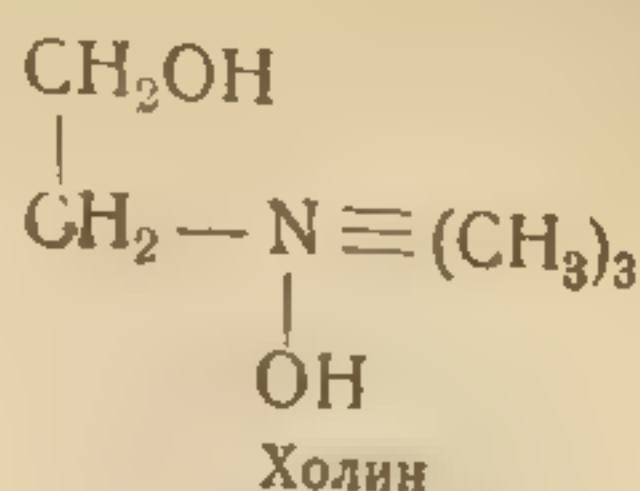
Полиметильные производные дают также аминоалкоголи, входящие в состав фосфатидов и образовавшиеся при декарбоксилировании аминокислот:



Серин



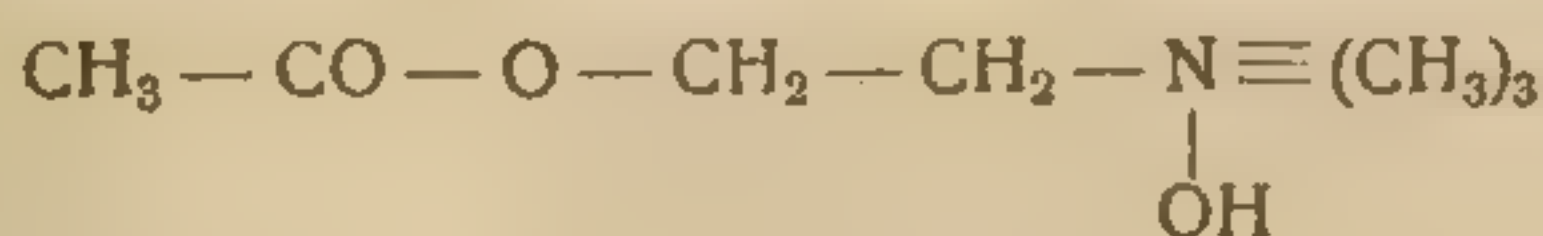
Коламин



Холин

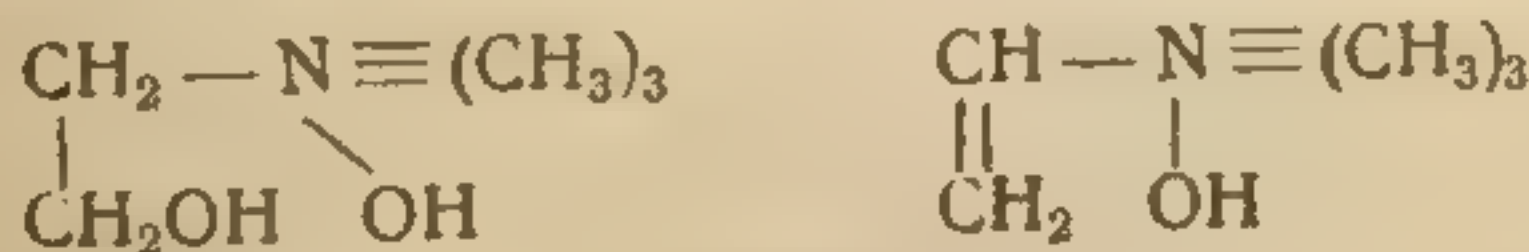
Холин обладает гормональными свойствами и находится во всех органах, например, в печени в количестве 0,07%, в кровяной сыворотке — от 0,002 до 0,0002%. Холин является парасимпатическим раздражающим ядом, напоминающим по своему физиологическому действию мускарин, пилокарпин, физостигмин; он ведет себя как антагонист адреналина. При действии микробных энзимов холин превращается в нейрин, который имеет в 10 раз большую токсичность. Другие микробы отщепляют триметиламин из лецитина, не разлагая триметиламина; наконец, некоторые микроорганизмы разлагают холин до аммиака и углекислоты.

В спорынье был обнаружен весьма сильный, по своему физиологическому действию, ацетилхолин:



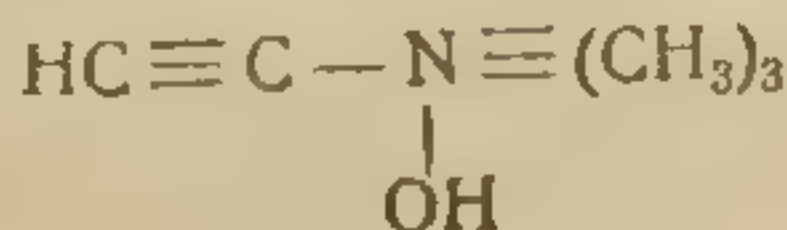
Ацетилхолин вызывает у собак понижение кровяного давления при разведениях 1 на сто миллиардов¹⁾.

Нейрин образуется из холина при отщеплении воды:

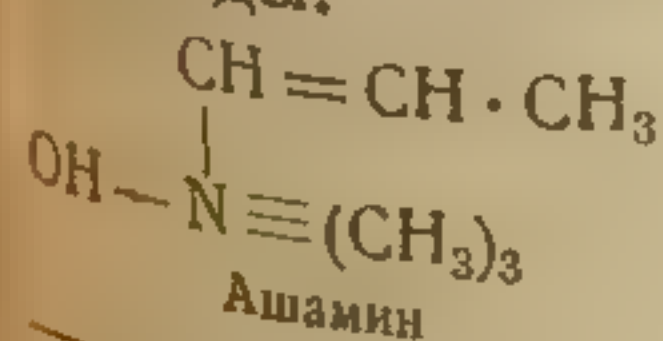


Нейрин

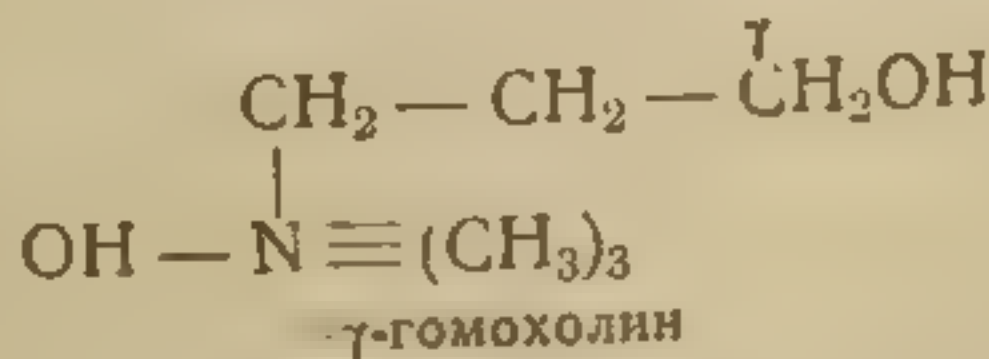
Нейрин обладает кураре-подобным действием на двигательные нервы. Еще более ядовиты ацетиленовые производные



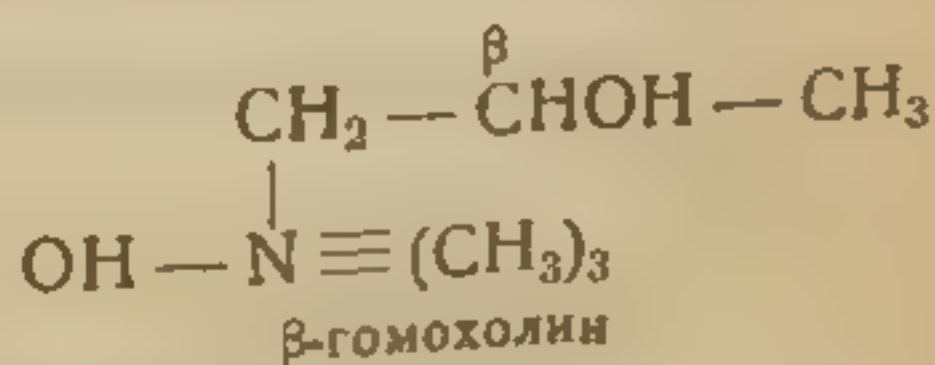
В дрожжевых клетках обнаружен диметилпропениламинилиаминамин, возникший, повидимому, из β-гомохолина путем отщепления воды.



Ашамин



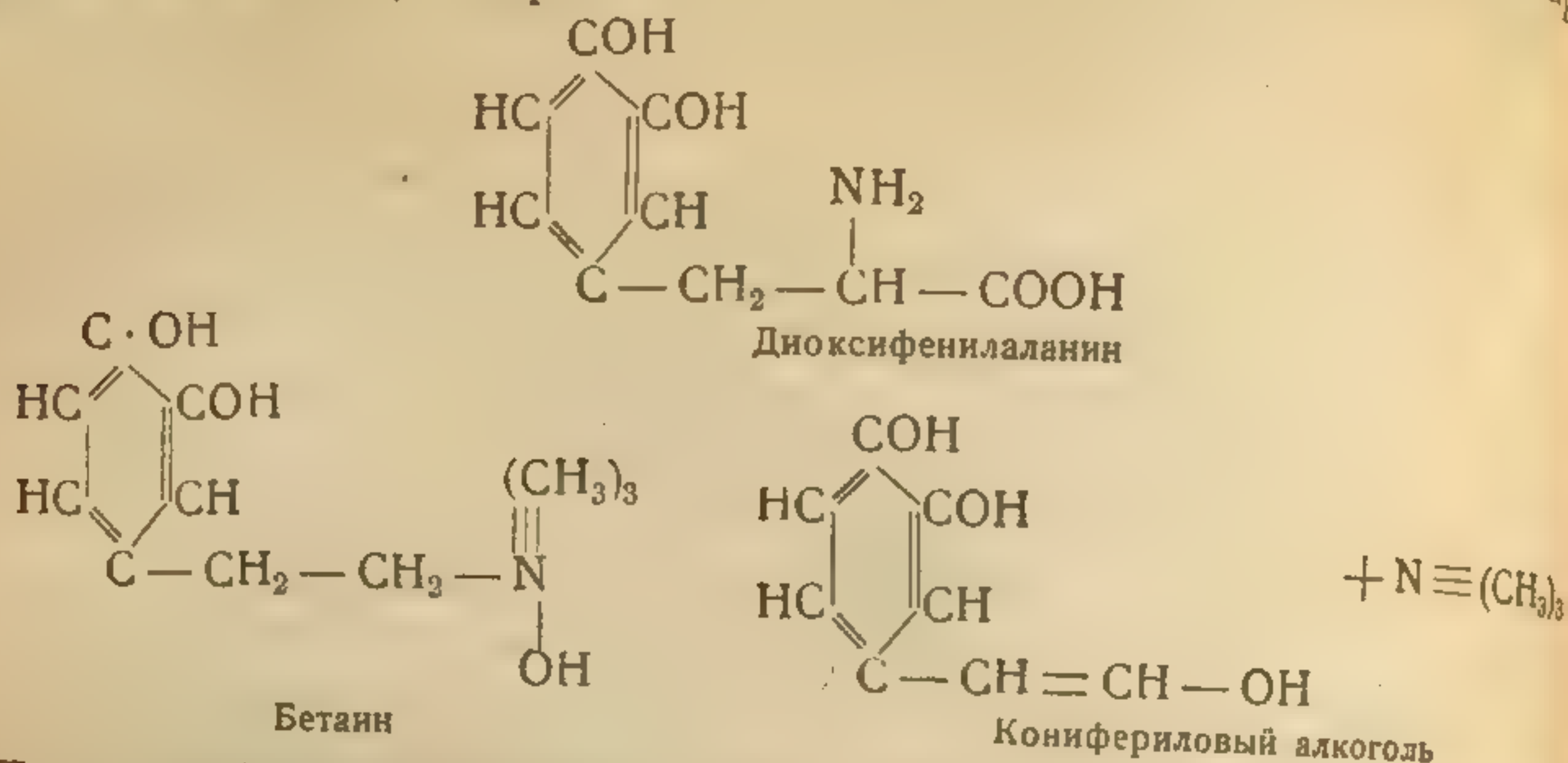
γ-гомохолин



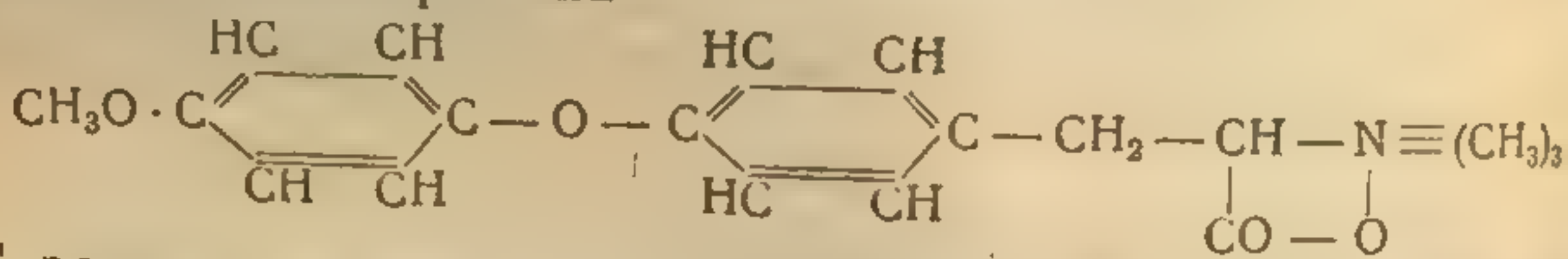
β-гомохолин

¹⁾ Ацетилхолин обнаружен в крови и в различных органах быка, в мышцах собаки, в венозной крови человека во время менструации. Он был изолирован в виде рейнерата и золотой соли (J. Karfhammer).

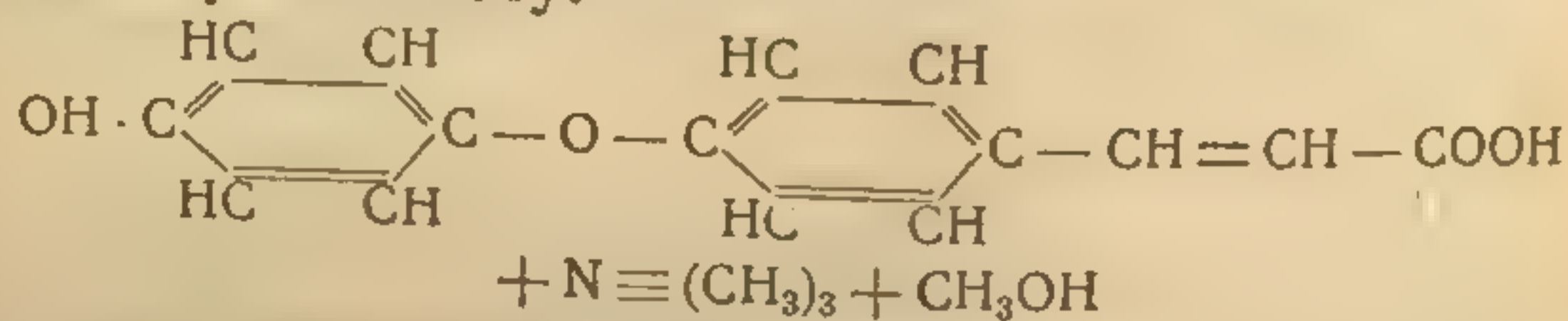
Ароматические холины, возникающие из ароматических аминокислот, легко отщепляют триметиламин и переходят в непредельные алкоголи, стироны.



При энтбетанировании бетанинов аминокислот образуются замещенные акриловые кислоты. Так, например, при нагревании бетанина метокситиронина



С раствором едкого кали Harrington получил триметиламин и непредельную кислоту.

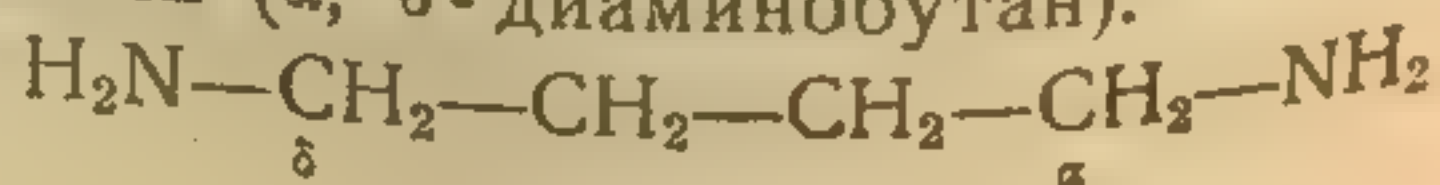


При этом происходит энтметоксилирование метокситиронина. Энтметилование карбоксила в растительных организмах осуществляется особым энзимом, пектазой, отщепляющей метиловый спирт из пектина с превращением его в пектиновую кислоту (Fellenberg). Пектаза действует также на метиловый эфир виннокаменной кислоты. Подобно пектазе ведет себя в этом отношении такадиастаза. Таким образом в организме растений и животных энтметилование одних веществ может сопровождаться метилированием других.

11. Происхождение гетероциклов из базических аминокислот.

Биодериваты диаминокислот представляют особый интерес в виду возможности их превращения в гетероциклические соединения, из которых построены большинство растительных алкалоидов.

При действии аргиназы на аргинин отщепляется гуанидиновая группа, и образуется орнитин или α , δ -диаминовалериановая кислота; при ее декарбоксилировании возникает путресцин или тетраметилендиамин (α , δ -диаминобутан):



Путресцин был пах и одно время ного яда. Он может агматин; но несомненно бактериальных процессов в спорынье, в пасае и др. Совершено не относится к Brieger'a.

Путресцин при превращении в пирролин. С другой стороны, через сукцин-диальдо. В растении Нуосуадин; он также индиф

(CH₃)₂

Декарбоксилирование а именно, к пентаметилену, и в пиперидин и в при гидрировании ле синтезируется лизин.

Кадаверин был вст холерного вибриона.

Из дрожжей был выходящий, повидимому, с

CH₂—NH₂

Все эти вещества, ферменты, и их первопричина обусловлена примесью. Недавно Wrede, а во многих других организмах они приписываются гормону, но которые очистки, и при получении строения этих веществ.

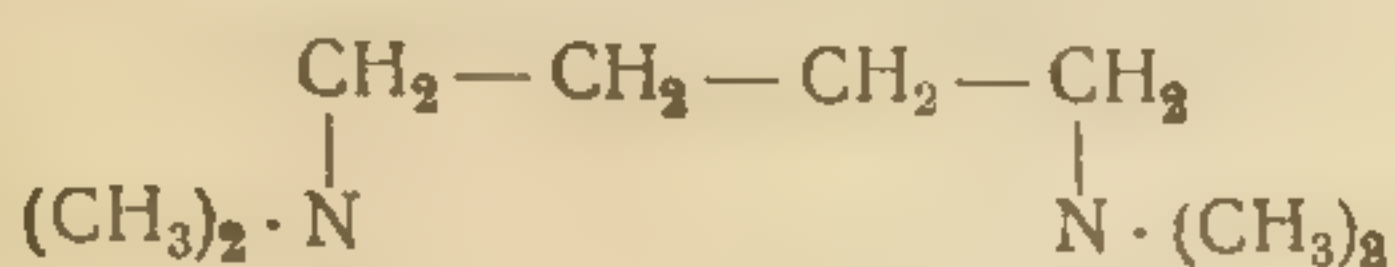
H₂N—CH₂—CH₂—CH₂—CH₂—NH₂

Это α , δ -диаминобутан, остатками γ -аминопро

Путресцин был найден Brieger'ом в разложившихся трупах и одно время считался сильно ядовитым началом трупного яда. Он может образоваться при действии бактерий на агматин; но несомненно он может возникать в тканях и помимо бактериальных процессов. В свободном виде путресцин обнаружен в спорынье, в дрожжах, в грибах (*Boletus edulis*), в *Solanum* и др. Совершенно очищенный путресцин индифферентен и не относится к трупным ядам, птомаинам и лейкомаинам Brieger'a.

Путресцин при нагревании его хлористоводородной соли превращается в пиролидин, который при редукции дает пирол. С другой стороны, из пиrolа возможно получить путресцин, через сукцин-диальдоксим.

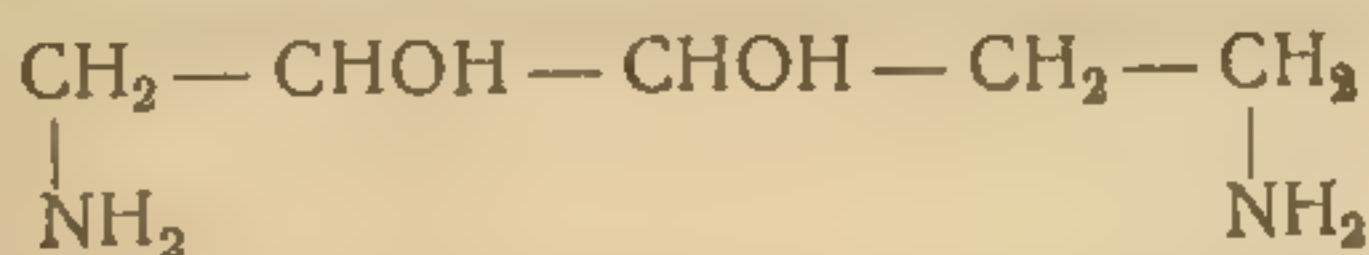
В растении *Hyosyamus muticus* встречается тетраметилпутресцин; он также индифферентен.



Декарбоксилирование лизина приводит к другому диамину, а именно, к пентаметилендиамину, который может быть превращен в пиперидин и пиридин. С другой стороны, из пиридина при гидрировании легко присходит пиперидин, а из последнего синтезируется лизин.

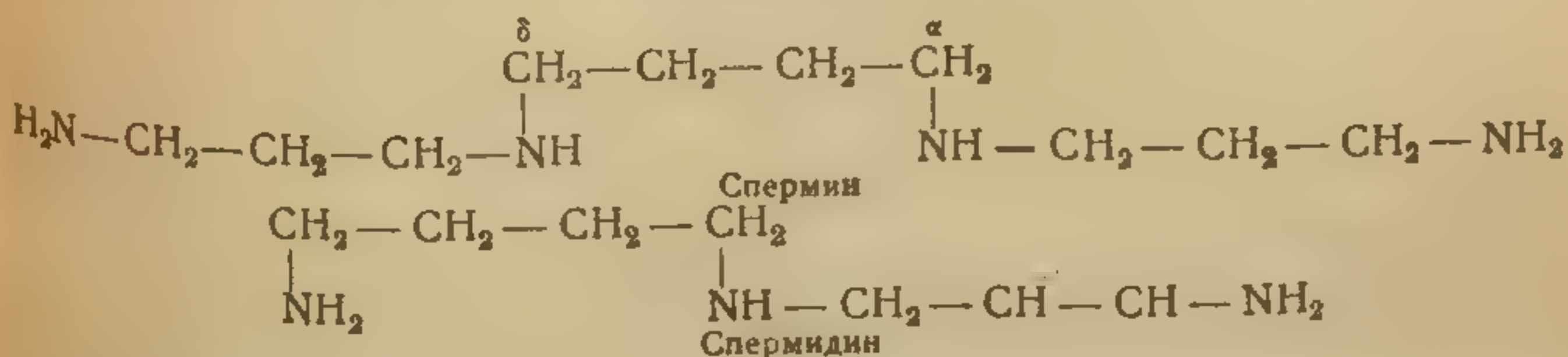
Кадаверин был встречен в составе спорыньи и в культурах холерного вибриона.

Из дрожжей был выделен диамин, названный сепсином и имеющий, повидимому, следующее строение:



Все эти вещества, будучи хорошо очищены, вполне индифферентны, и их первоначально наблюдавшаяся токсичность была обусловлена примесями других веществ.

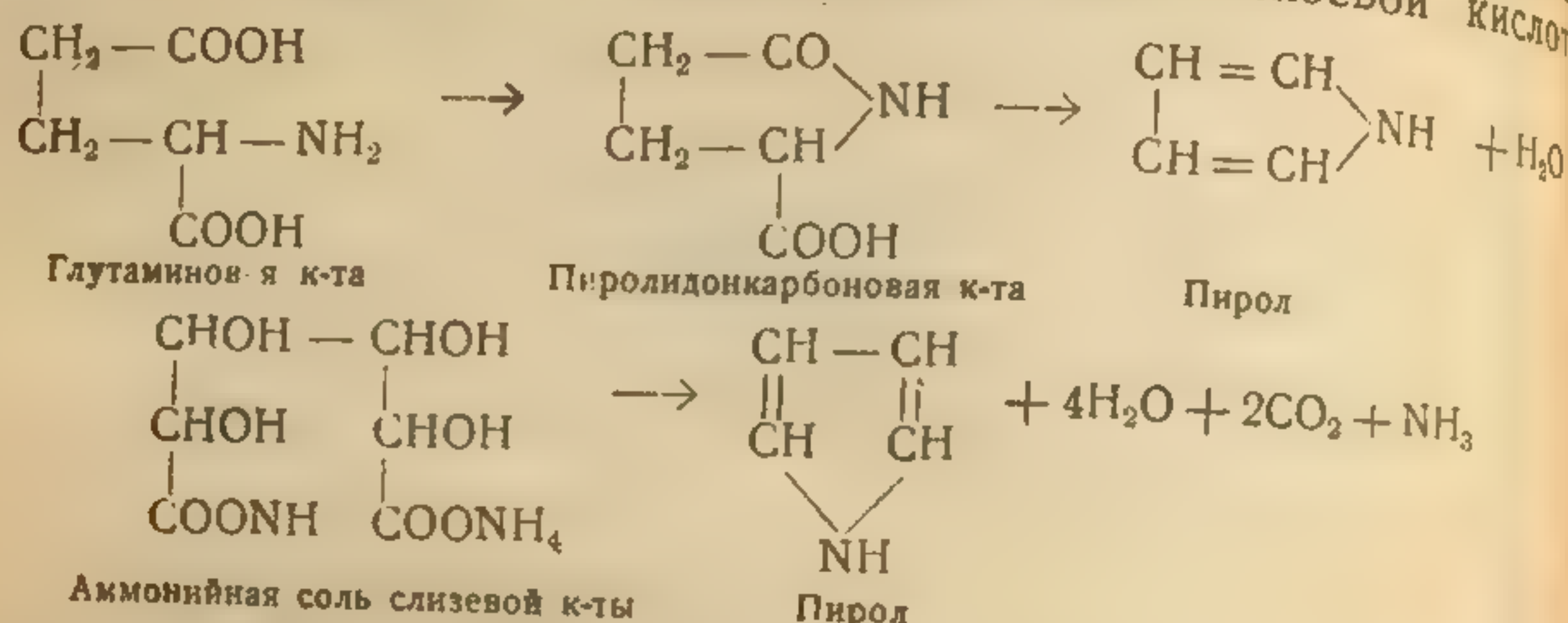
Недавно Wrede, а затем Dudley нашли в тестикулах, а также во многих других органах два вещества, спермин и спермидин, которым они приписывали значение специфического полового гормона, но которые также показали себя после надлежащей очистки, и при получении их синтезом, вполне безразличными. Строение этих веществ следующее:



Это α , δ -диаминобутаны, замещенные либо одним, либо двумя остатками γ -аминопропана.

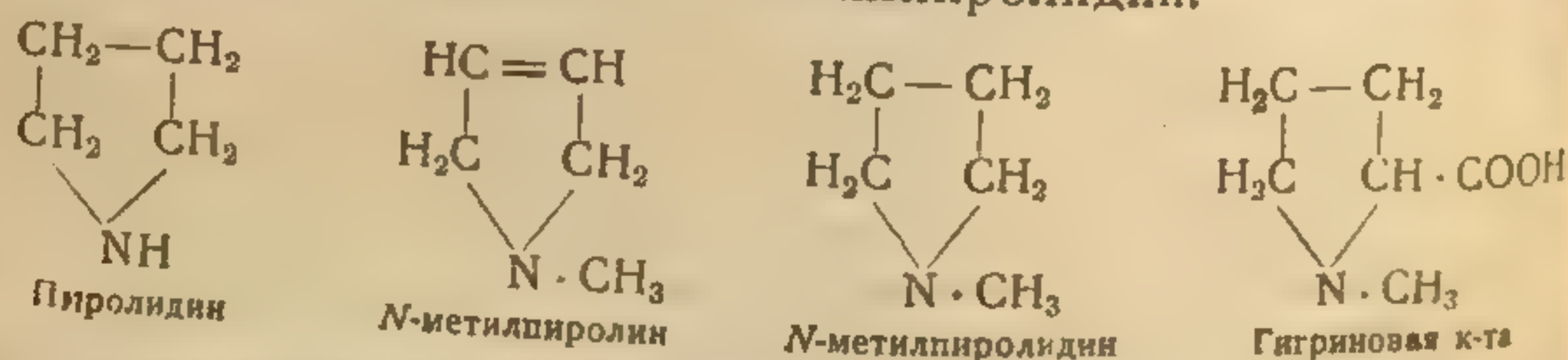
12. Пироловые биодериваты.

Пирол, входящий в построение многих алкалоидов, и меж прочим, как мы видели выше, в состав порфиринов, может возникнуть не только из тетраметилендиамина, но еще из глутаминовой кислоты и из аммонийной соли слизиной кислоты



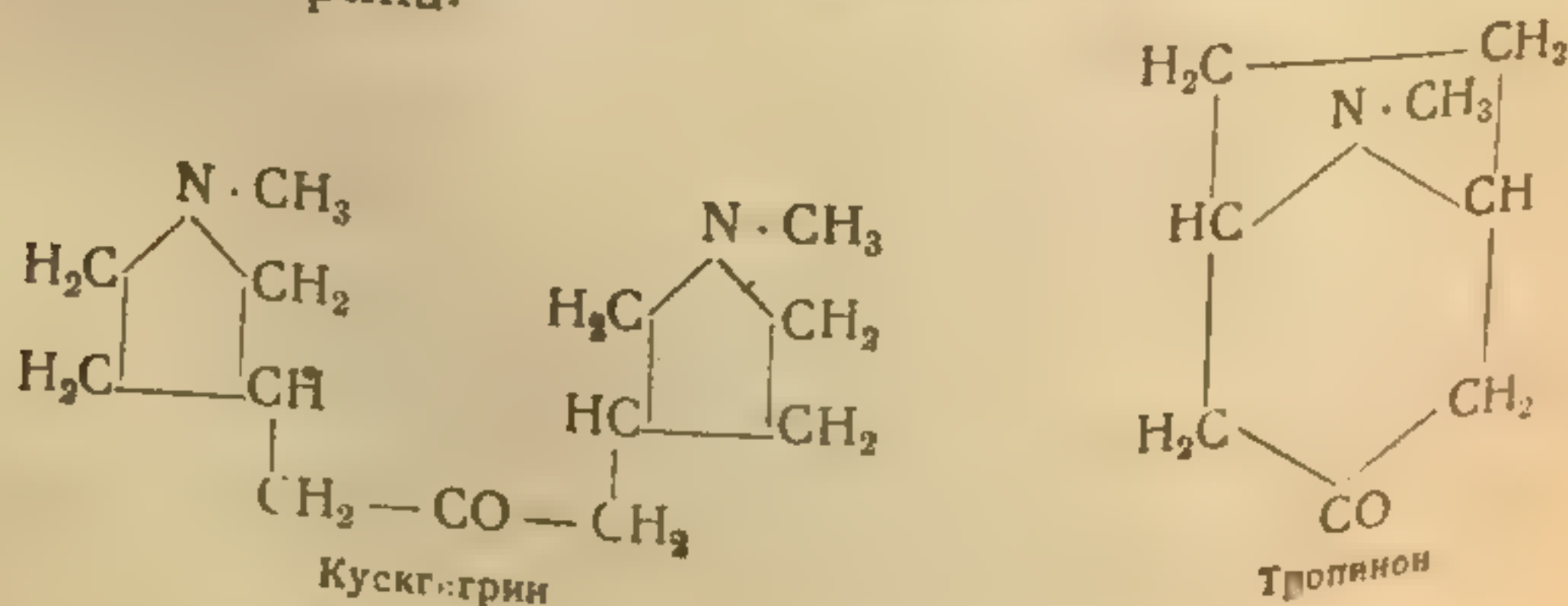
Пирол образуется при пирогенетическом разложении весьма многих веществ, как-то: гликоколя, аланина, лейцина, серина, фенилаланина, тирозина, цистина, таурина, аспарагина, аргинина, гистидина, лизина, пролина. На это дает указание так называемая пироловая реакция, состоящая в том, что при нагревании вещества с цинковой пылью образуются пары пиролы, окрашивающие в красный цвет сосновую лучинку, содержащую ванилин. Многие алкалоиды, как, например, спартеин, морфин, цинхонин и т. д., дают пироловую реакцию.

В листьях табака вместе с никотином были найдены пирролидин, N-метилпироллин, N-метилпирролидин:



N-метилпирролидиновый комплекс находится в составе многих алкалоидов, как например, никотина, кокаина, тропина. Пирол действует парализующим образом на центральную нервную систему, а также оказывает гемолизирующее влияние. Пироллин и пирролидин суть также парализующие яды.

Гигриновый комплекс мы находим в строении тропинона, а также кускгигрина:



13. П

Пиридин и его г...
Из кофейного экстракта...
вращает его в четвер...
ридин найден в вытяж...
обнаружен тригонелл...
новой кислоты.

Wrede¹⁾ выделил...
рата красный пигмент...
При переработке...
ного петролейно-эфир...
цинковая комплексна...
расщеплении проди...
Продигозин, выд...
словающего появ...
собой первый этап...
(F. Wrede).

H. Raudnitz²⁾ пола...
пирольных колец и п...
(5)-3'-метокси-пирил (2)

C₂H₅ · C

C₂H₅ · C

у полихет Halla ра...
лахром³⁾, имеющий с...

¹⁾ Zeit. physiol. Chem.
²⁾ Die Naturwissenschaften
physiol. Chem., 219, 267 (19...
³⁾ E. Friedheim. Bi...
no 1 Comp. rend. Ac. Sc

13. Пиридиновые биодериваты.

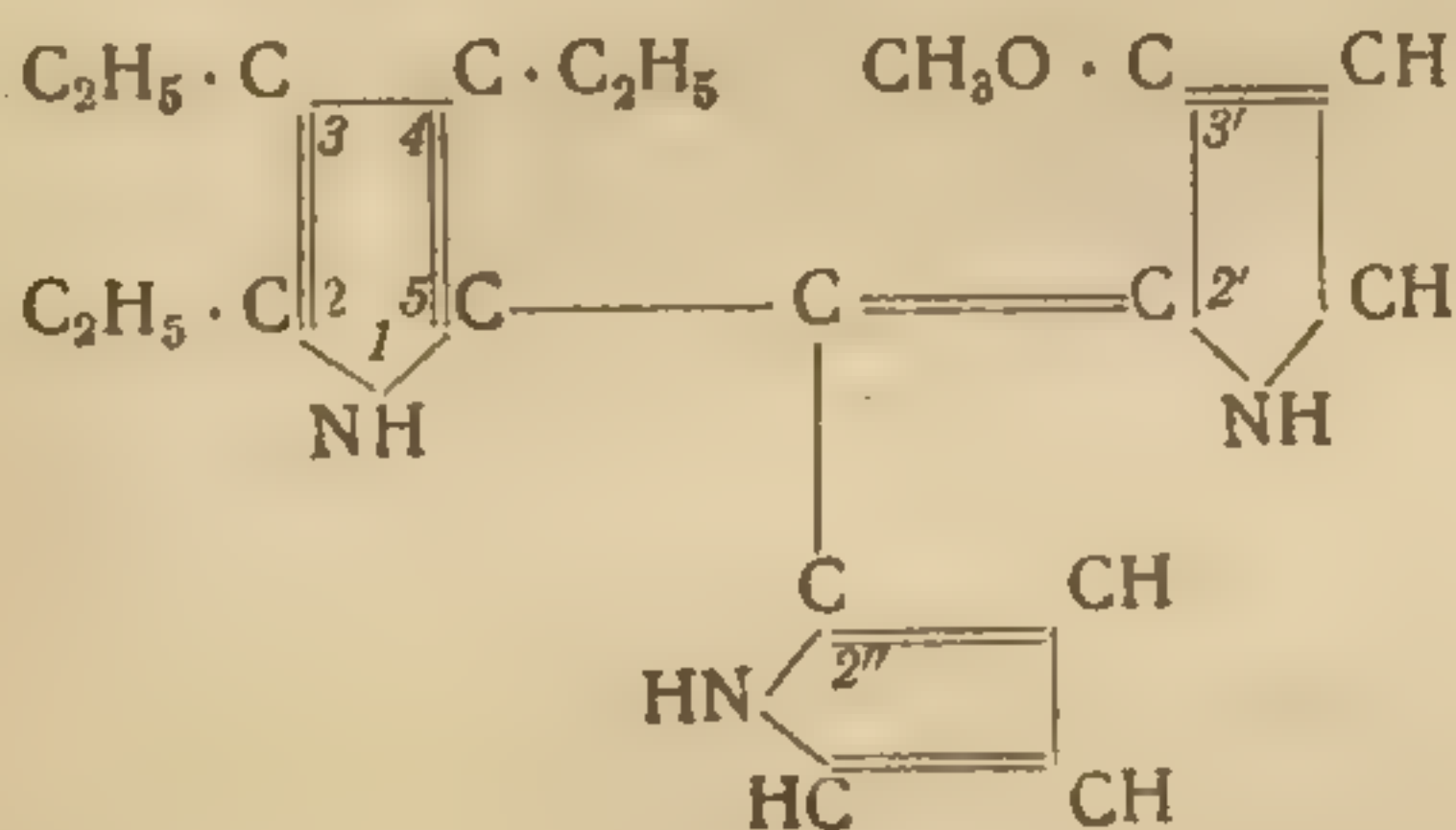
Пиридин и его гомологи входят в состав многих алкалоидов. Из кофейного экстракта был выделен метилпиридиный-гидроксид. Организм человека, при поступлении в него пиридина, превращает его в четвертичное аммонийное производное. Метилпиридин найден в вытяжках из крабов. В животных экстрактах обнаружен тригонеллин, представляющий собою бетаин никотиновой кислоты.

Wrede¹⁾ выделил из культур *Bac. prodigiosus* в виде перхлората красный пигмент продигиозин $C_{20}H_{25}N_3O \cdot HClO_4$.

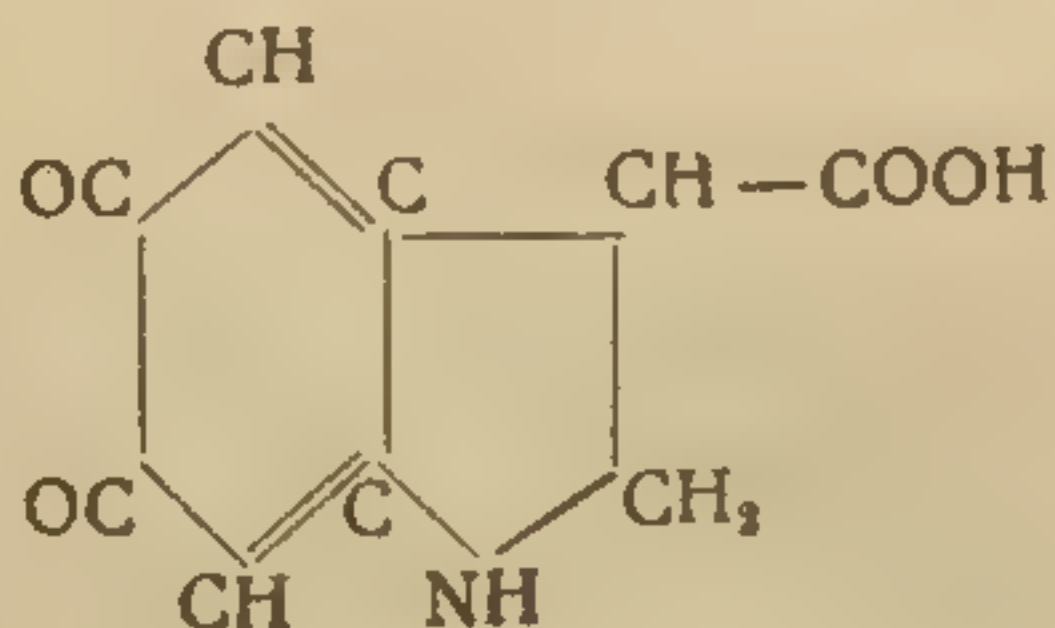
При переработке культур этого бацилла из концентрированного петролейно-эфирного раствора выпадает кристаллическая цинковая комплексная соль продигиозина $(C_{20}H_{24}N_3O)_2 Zn$. При расщеплении продигиозина получается пирол.

Продигиозин, выделенный из пигмента *Bac. prodigiosus*, обуславливающего появление „красных гостей“, представляет собою первый этап на пути создания гематинового комплекса (F. Wrede).

H. Raudnitz²⁾ полагает, что продигиозин построен из трех пирольных колец и представляет собою 2·3·4-триэтилпирил—(5)-3'-метокси-пирил (2)''-метан:

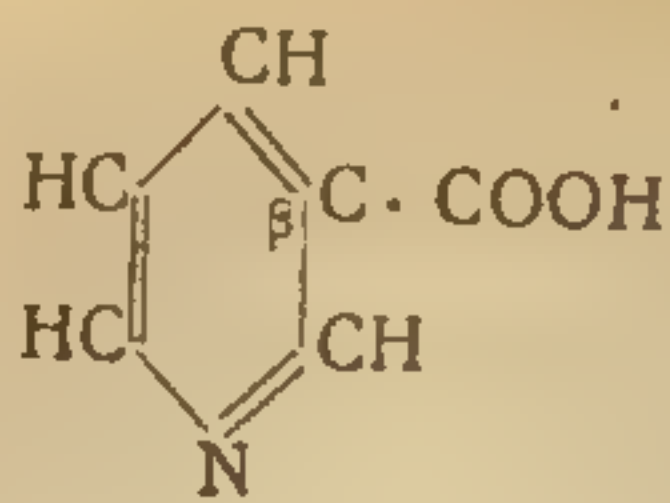


У полихет *Halla parthenorea* обнаружен красный пигмент халлахром³⁾, имеющий строение:

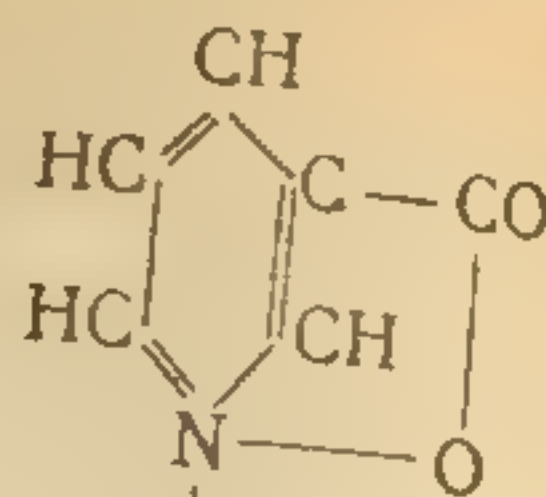


¹⁾ Zeit. physiol. Chem. **210**, 125 (1932). Zeit. physiol. Chem. **214**, 67 (1933).
²⁾ Die Naturwissenschaften, **21**, 518 (1933). F. Wrede и A. Rothaas. Zeit. physiol. Chem., **219**, 267 (1933).
³⁾ E. Friedheim. Biochem. Zeit. **259**. A. Sartory, J. Meyer и M. Antonio i Comp. rend. Ac. Sc., **194**, 2339, (1934).

Actinomyces Allenbachii содержит пигмент близкий к про-
тиозину.

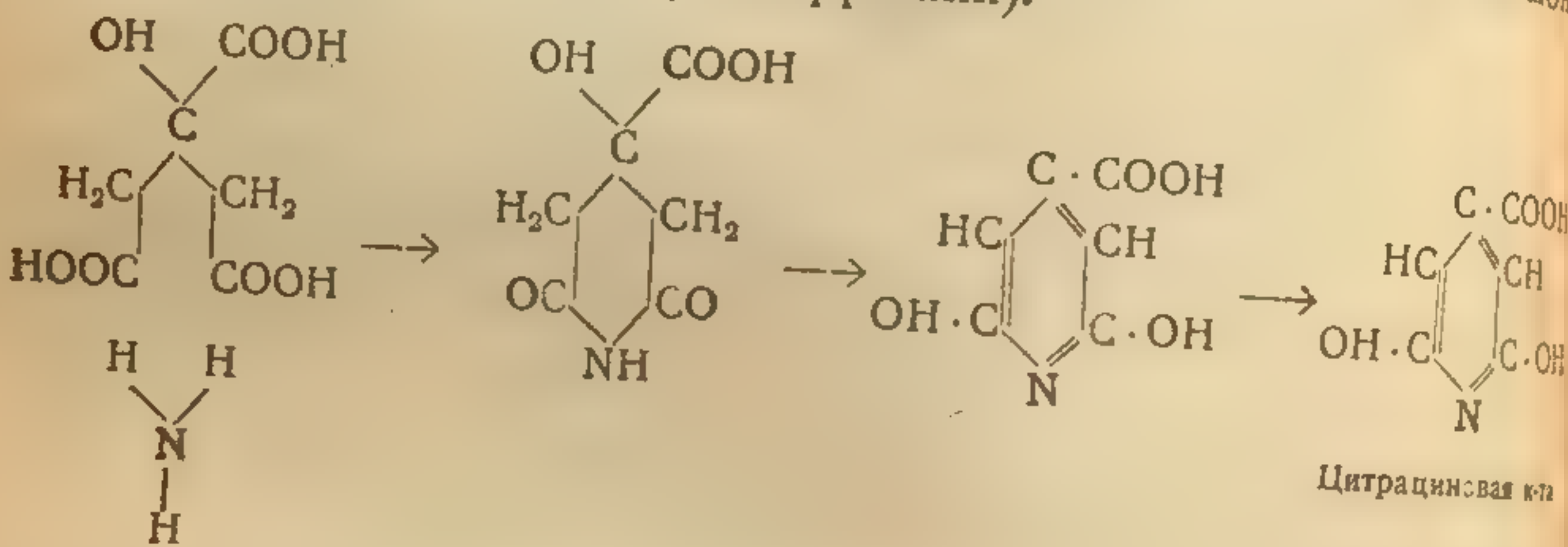


Никотиновая к-т



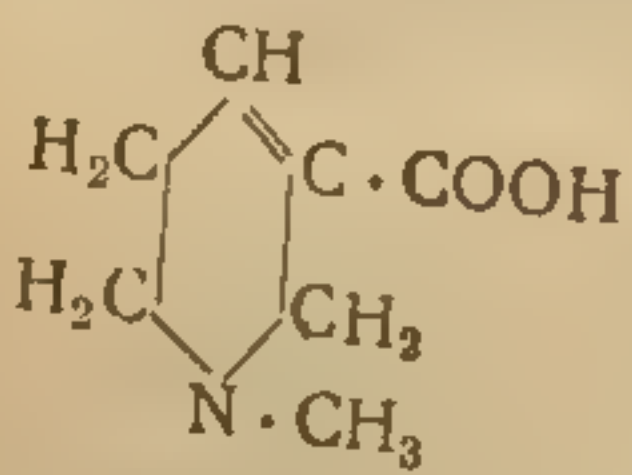
Тригонеллин

При разложении сахарной свекловицы образуется пиридиновое производное, цитрациновая кислота, происшедшая из лимонной кислоты и аммиака (O. Lippmann).

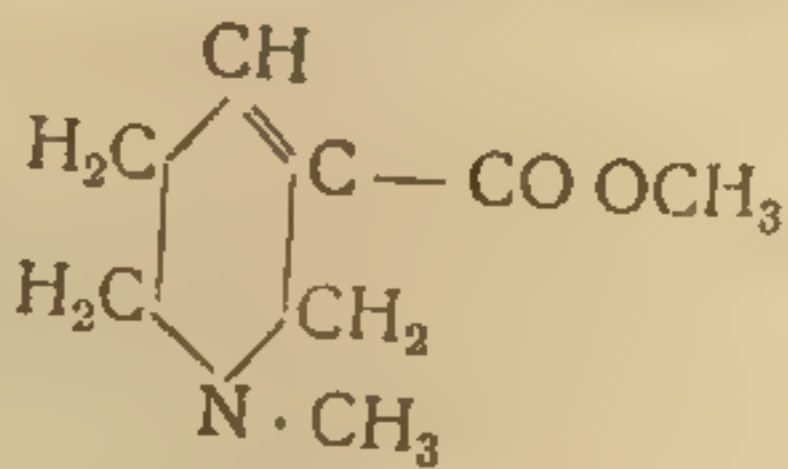


Цитрациновая к-та

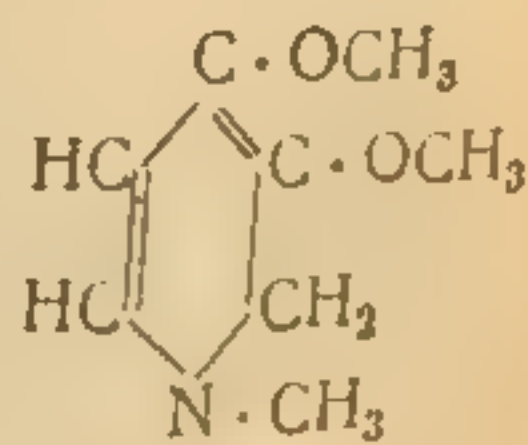
Никотиновая кислота или пиридин-β-карбоновая найдена в рисовых отрубях, а также в дрожжах при попытках изолирования витамина В (С. Funk). При даче собакам никотина он выделяется в моче в виде никотинуровой кислоты, т. е. спарина. Из пиридиновых алкалоидов интересны алкалоиды ореха Агеса и бетеля (жевательная трава) арекаин, ареколин и ареколидин, имеющие следующее строение:



Арекаин

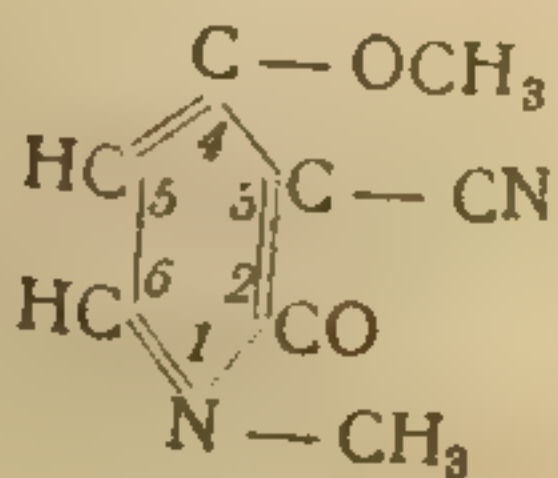


Ареколин

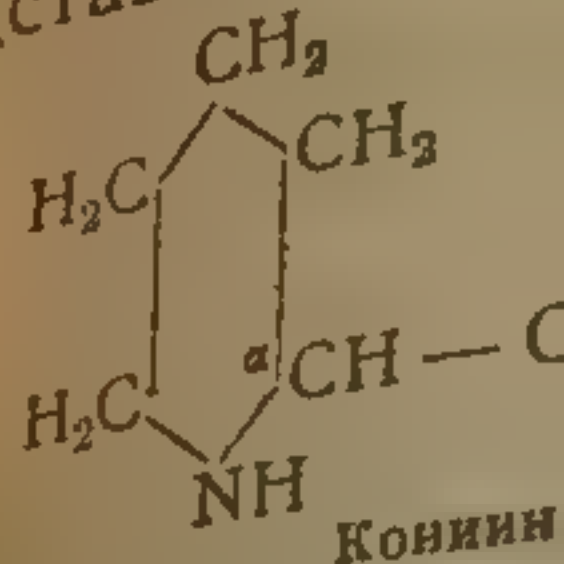


Ареколидин

В жмыхе семян клещевины (*Ricinus communis*) находится ядовитый алкалоид, названный рицинином и представляющий собою пиридиновое производное. В 1 кг жмыха содержится от 1,5 до 1,8 г рицинина. Рицинин является 1-метил-3-циан-4-метокси-2-пиридоном:

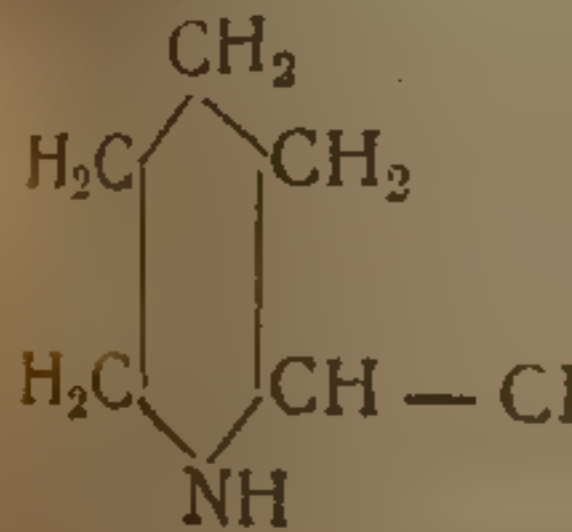


В растении *Conium maculatum* конииин, γ-коницеин являются пиперидиновыми производными, представляющими собой



Кониин

К алкалоидам *Conium maculatum* пеллетнерины:

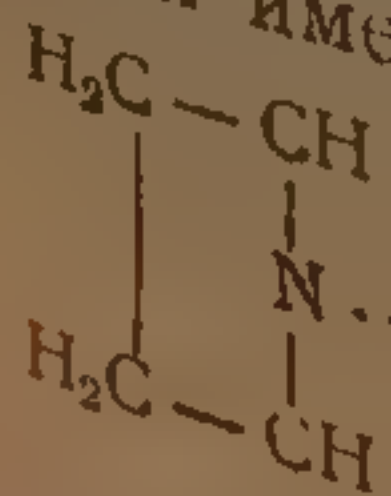


Пеллетнерин

В гранатном дереве *Punica granatum* конииин, имеющий со-

образовавшееся пиперидиновое кольцо

Гранатанин имеет

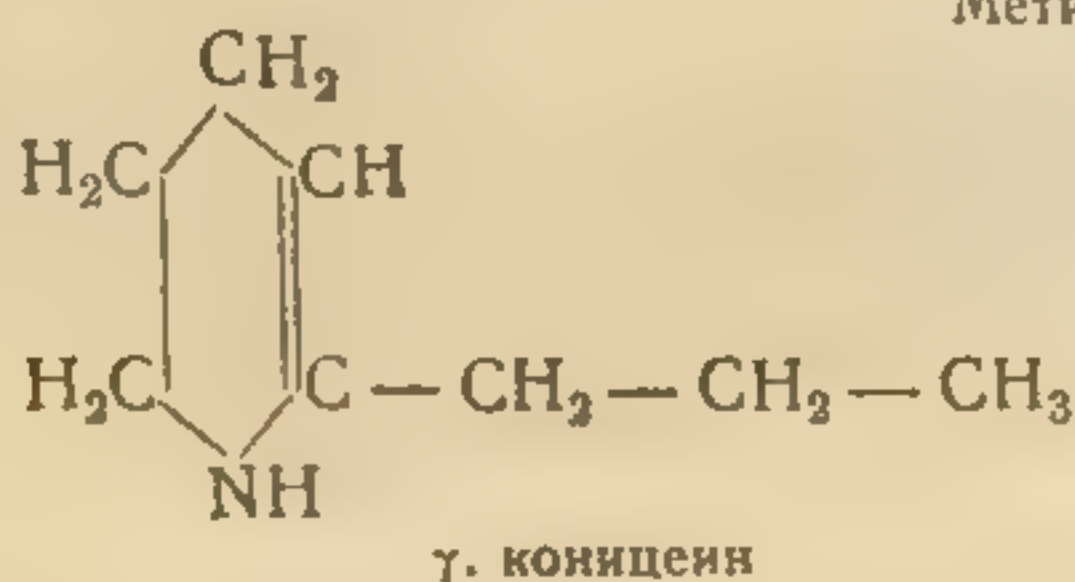
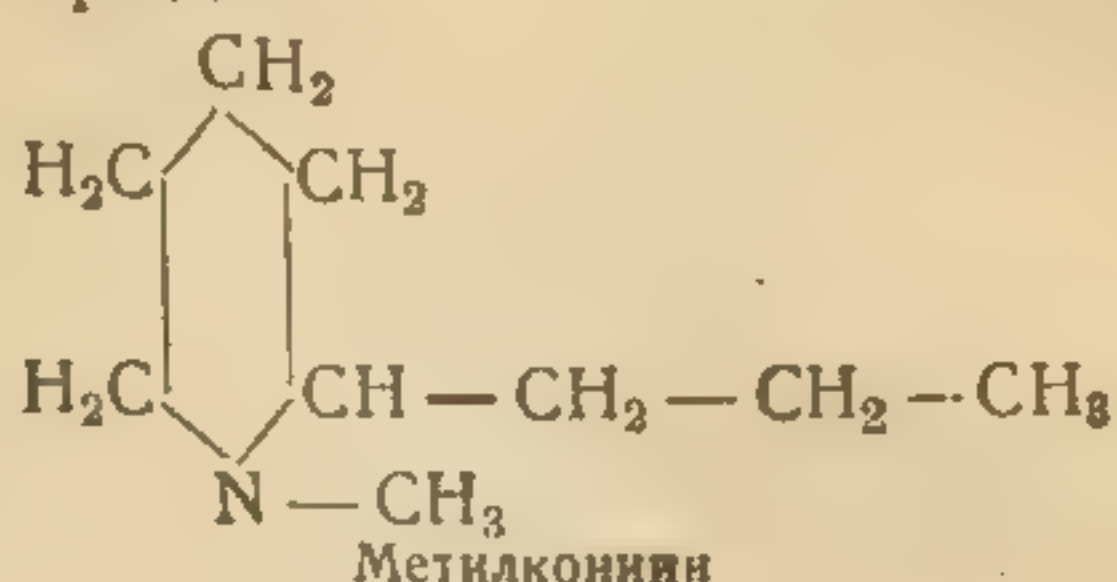
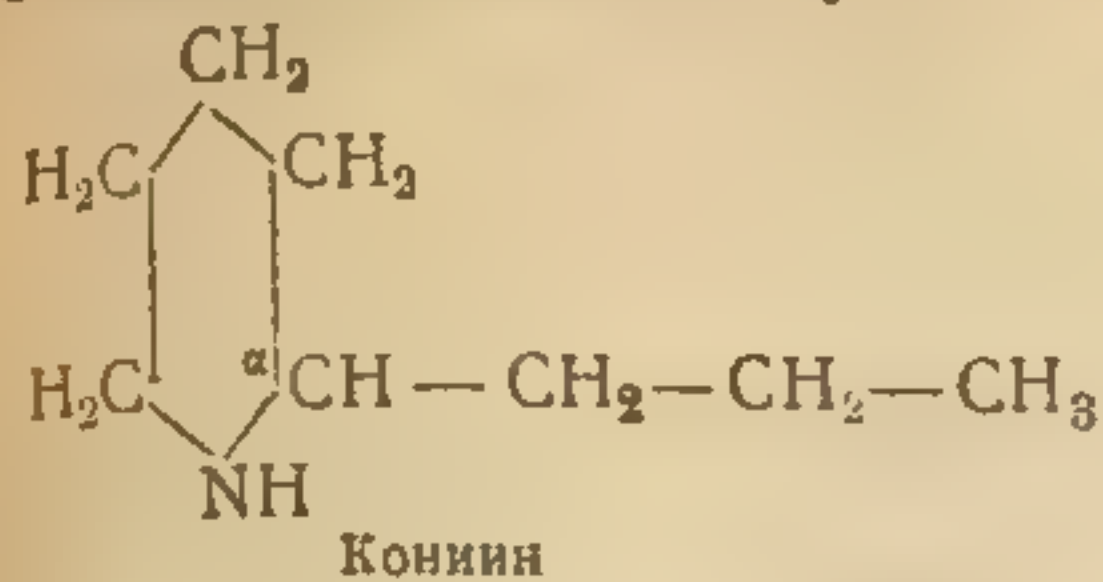


Гранатанин

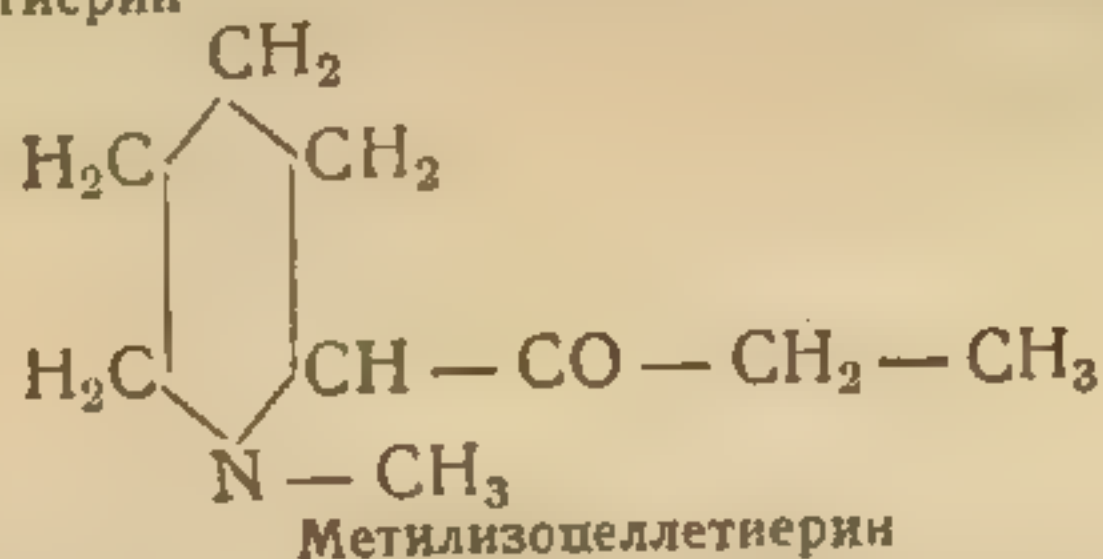
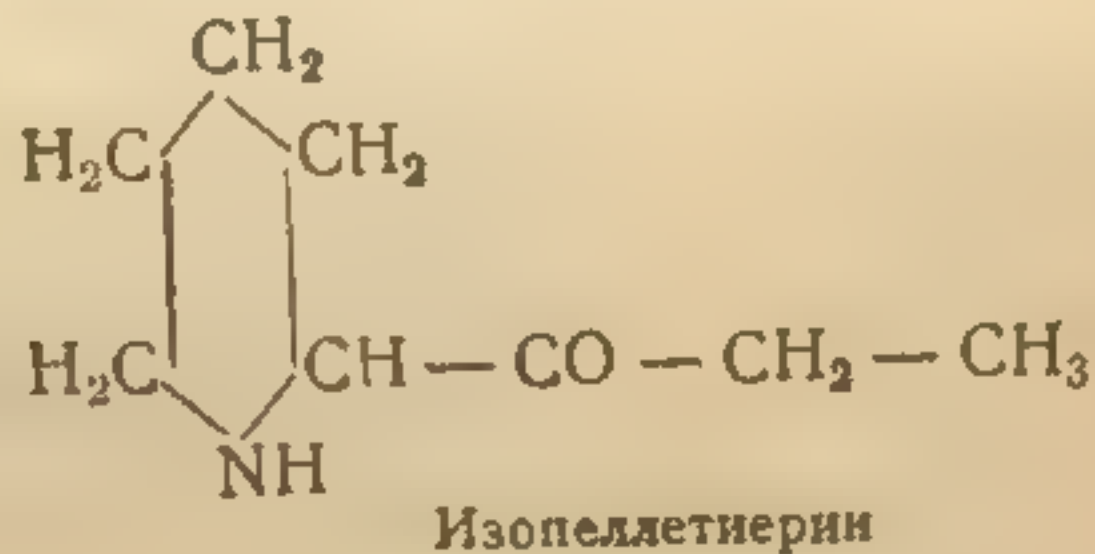
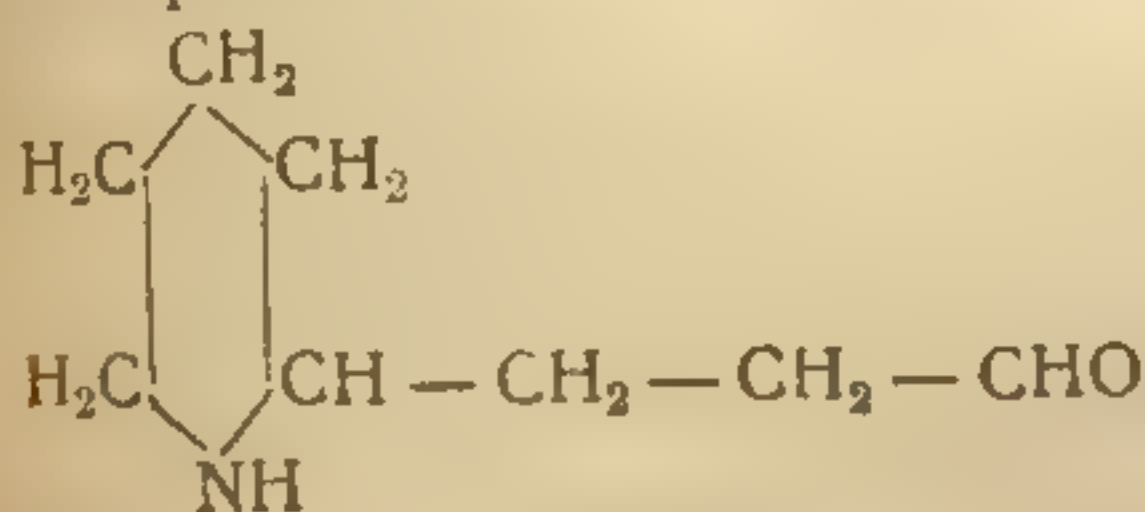
В первом случае м-пиперидиновое кольцо с пиперидиновым конденсационным пиперидиновым кольцом.

14. Пиперидиновые алкалоиды.

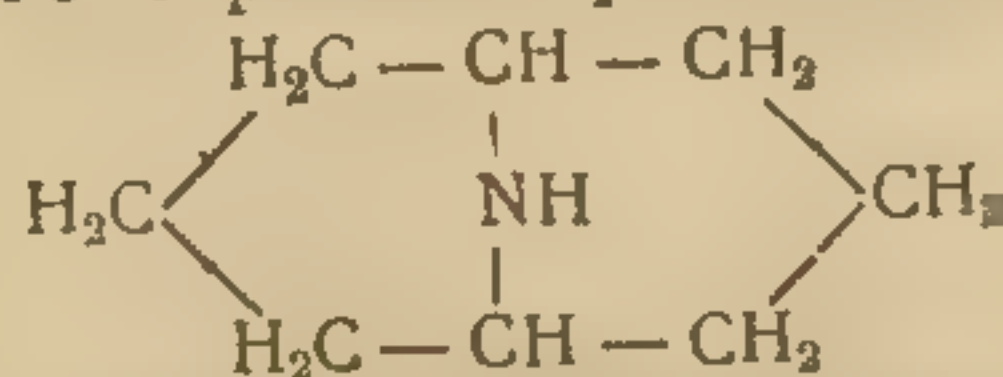
В растении *Conium maculatum* были найдены конииин, метилконииин, γ -коницеин, конгидрин и др. По своему строению они являются пиперидиновыми производными, например, конииин представляет собою α -пропилпиперидин:



К алкалоидам *Conium* близки алкалоиды гранатового дерева, пеллетieriны:

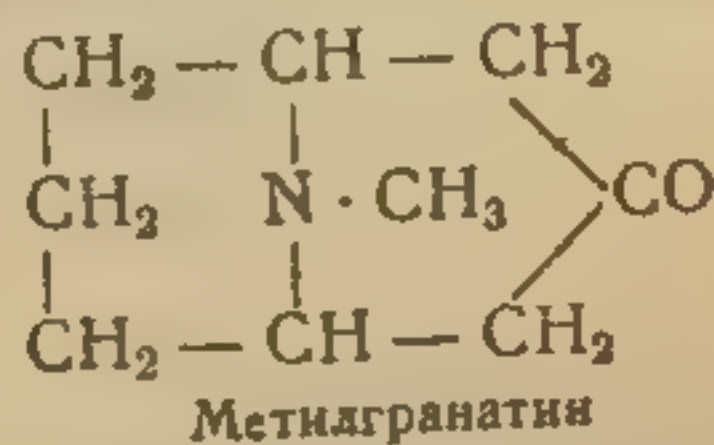
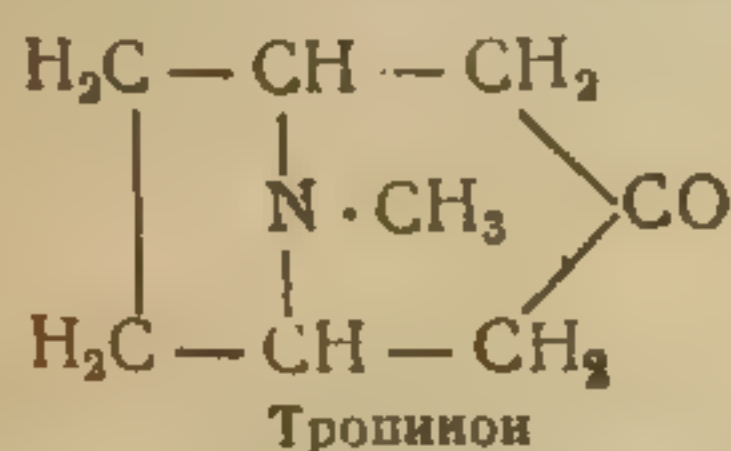


В гранатном дереве кроме того встречается алкалоид гранатанин, имеющий особого строения *гранатаниновое кольцо*:



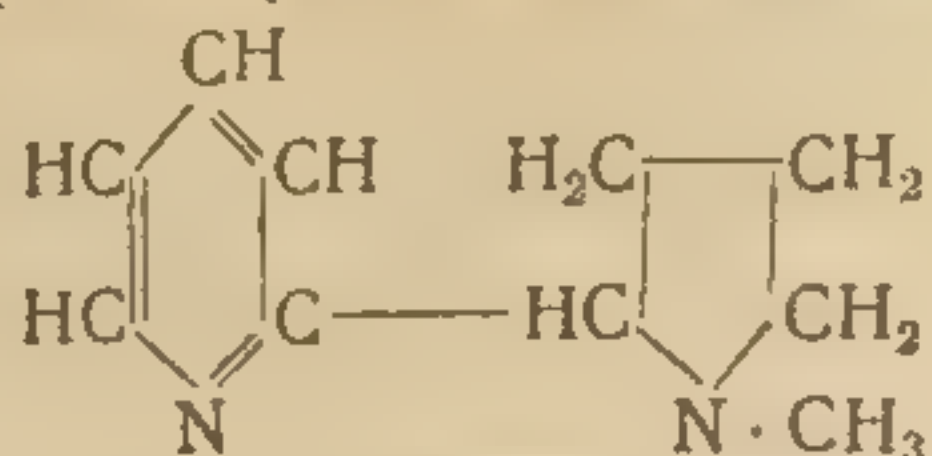
образовавшееся при спайке двух пиперидиновых колец.

Гранатанин имеет общность в своем построении с тропиномом:



В первом случае мы имеем конденсацию пиролидинового кольца с пиперидиновым (тропиновое кольцо), а во втором случае конденсацию пиперидинового кольца с пиперидиновым (гранатаниновое кольцо).

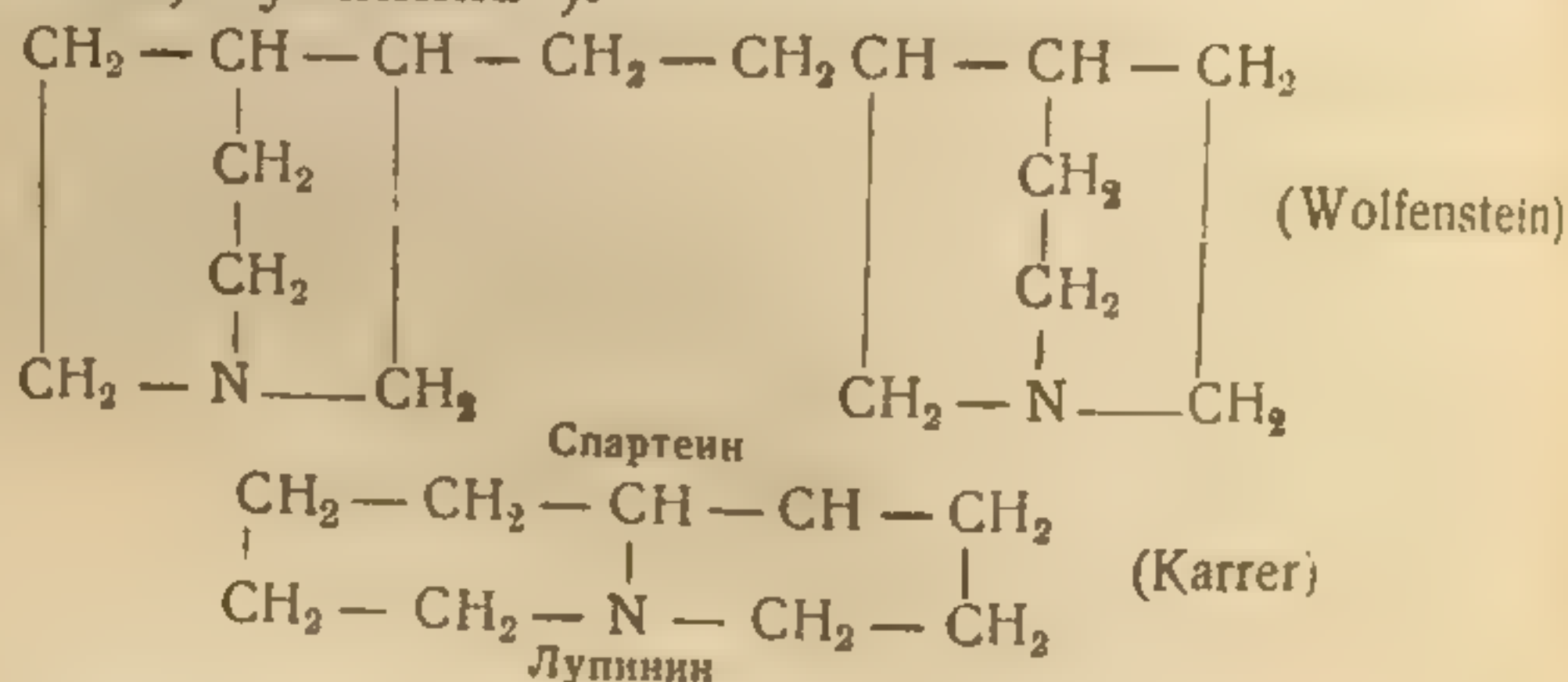
Тропиновое кольцо встречается к кокаине, эггонине и др. Другого рода комбинацией пиридинового кольца с пиридиновым является никотин, один из алкалоидов табака; он представляет собою α -пиридил- β -N-метилпиридин:



Никотин

Никотин является сильным сердечным ядом, ■ также инсектицидным средством.

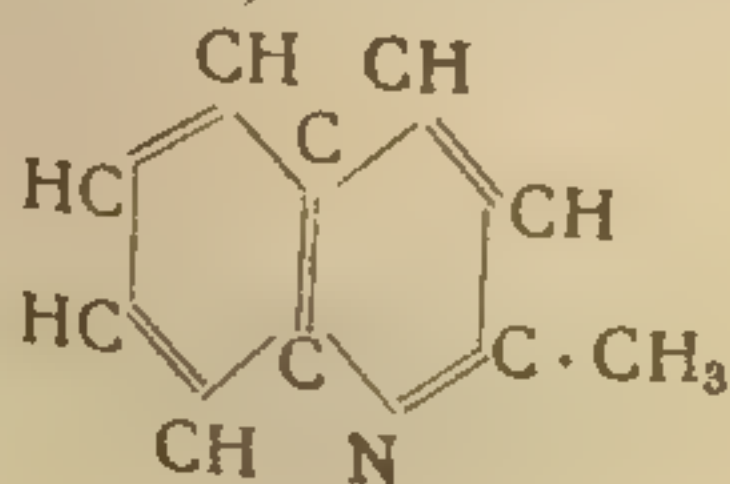
При конденсации двух пиперидиновых колец возникает особый бицикл, так называемое хинуклиновое или лойпоновое кольцо, характерное для строения алкалоидов хинной корки, например, спартеина, хинина, лупинина¹⁾:



15. Хинолиновые алкалоиды.

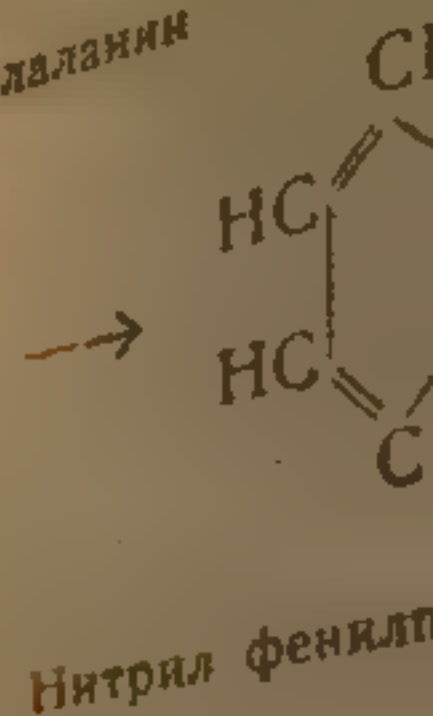
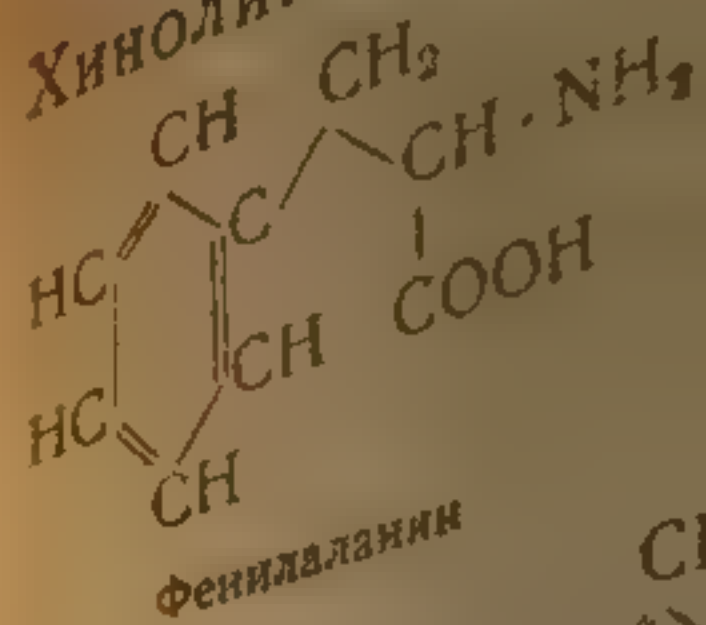
В строение ряда более сложных растительных алкалоидов входят хинолиновые кольца. Эти последние, повидимому, имеют также протеиногенное происхождение. По опытам А. Pictet и Tsan Quo Chou казеин, после гидролиза его крепкой соляной кислотой в присутствии метилала $\text{H}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$ дает до 9% гетероциклических соединений. При перегонке сухого остатка гидролизата с CaO получается дестиллат, представляющий собою желтое масло, подобное Дипплеровскому, получаемому при перегонке костей, которое содержит пиридин, 2-6-диметилпиридин, изохинолин, 4-метилизохинолин, диметилизохинолин и ряд других органических оснований.

Как мы видели выше, организм высших животных способен превращать индоловое кольцо триптофана в хинолиновое кольцо кинуреновой кислоты, находимой в моче собаки (Ellinger). В секрете заднепроходной железы скунса *Mephitis mephitis* обнаружен метилхинолин (Aldrich и Jones).

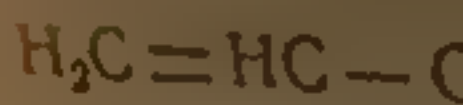


¹⁾ G. Clamon и R. Raper. Journ. chem. Soc. 1933, 644. 362.

Хинолин может бы

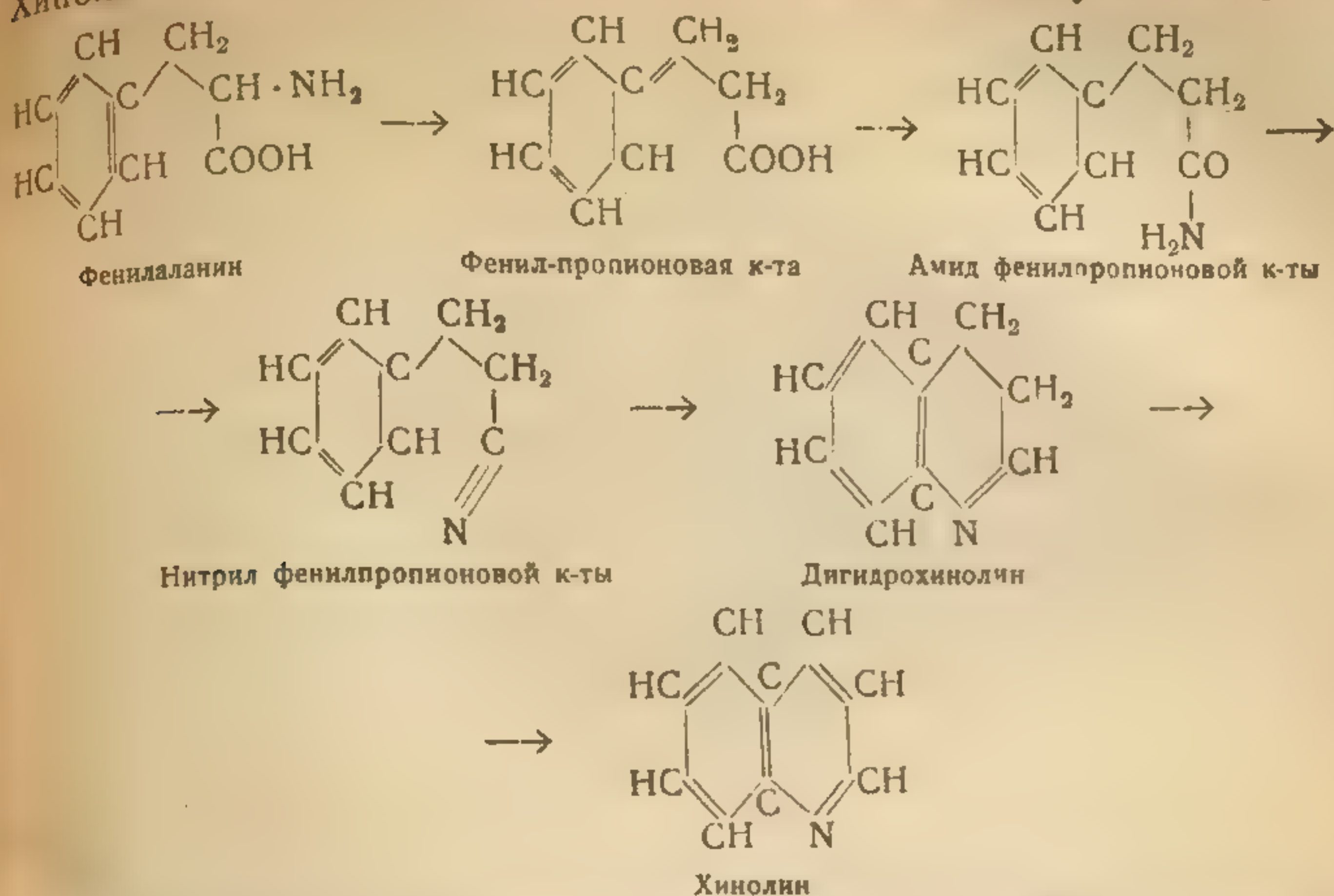


Хинолин вместе с
ние алкалоидов
хонидина, хиниц

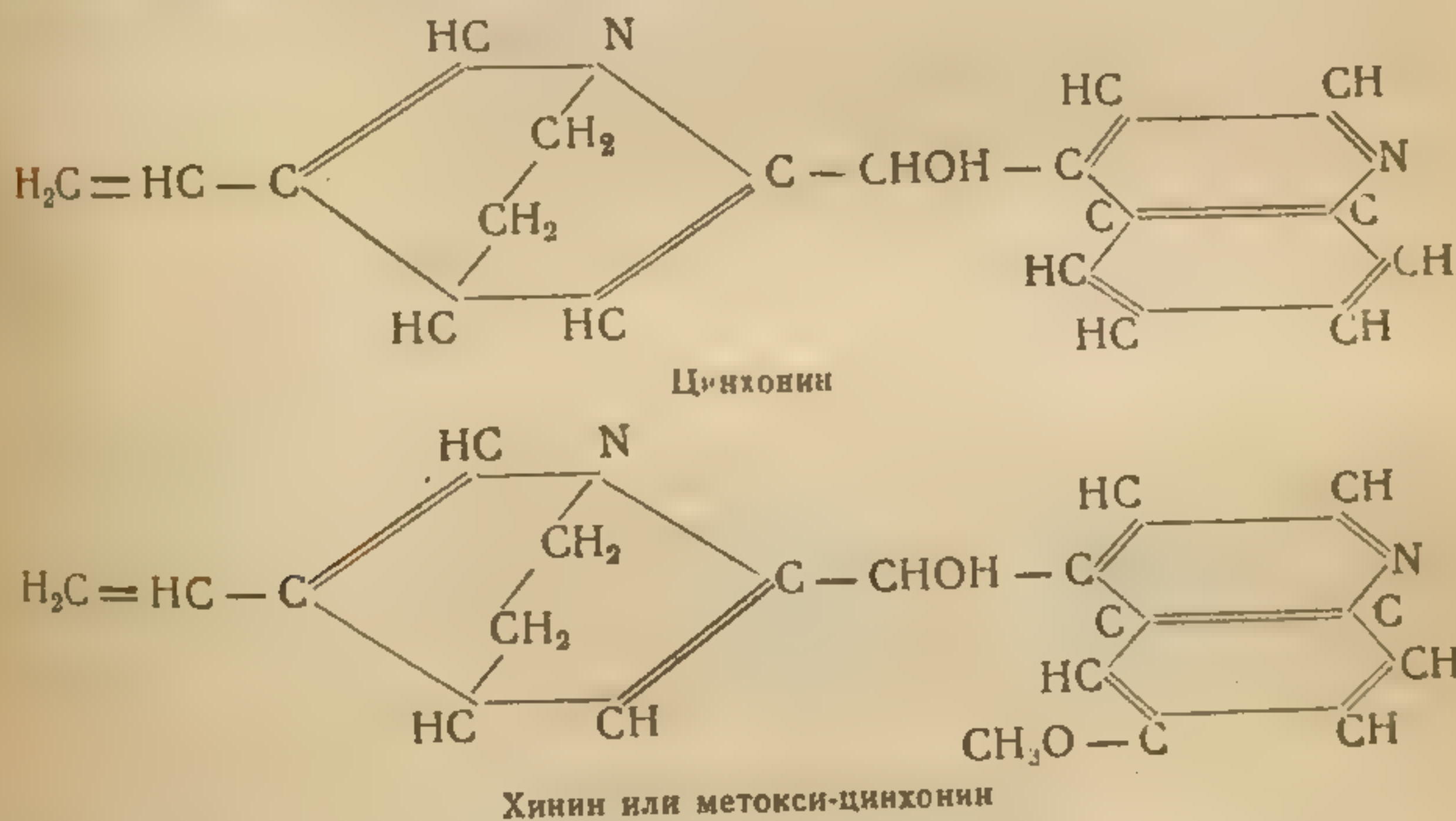


Изохинолиновое
верине, наркот
корня ипекаку
Папаверин

Хинолин может быть получен из фенилаланина следующим путем:

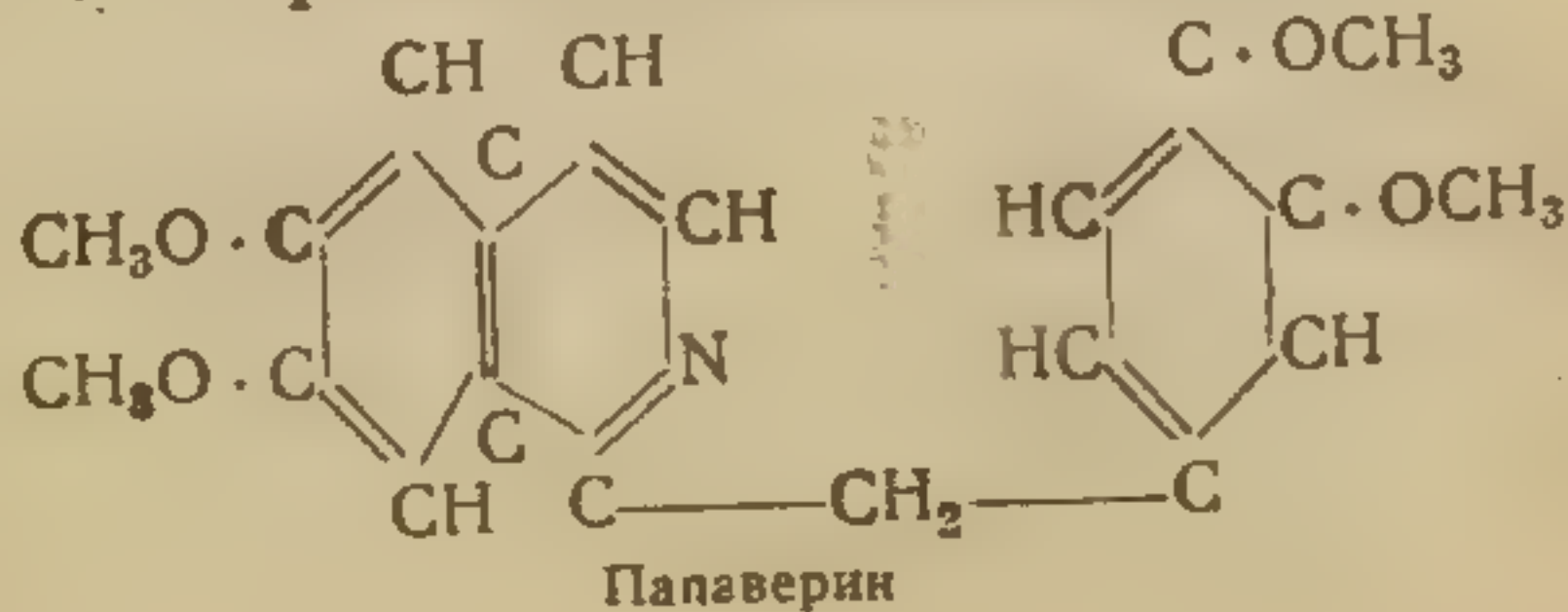


Хинолин вместе с вышеупомянутым хинуклидином входят в строение алкалоидов хинной корки, хинина, цинхонина, хинидина, цинхонидина, хиницина, купреина и др.

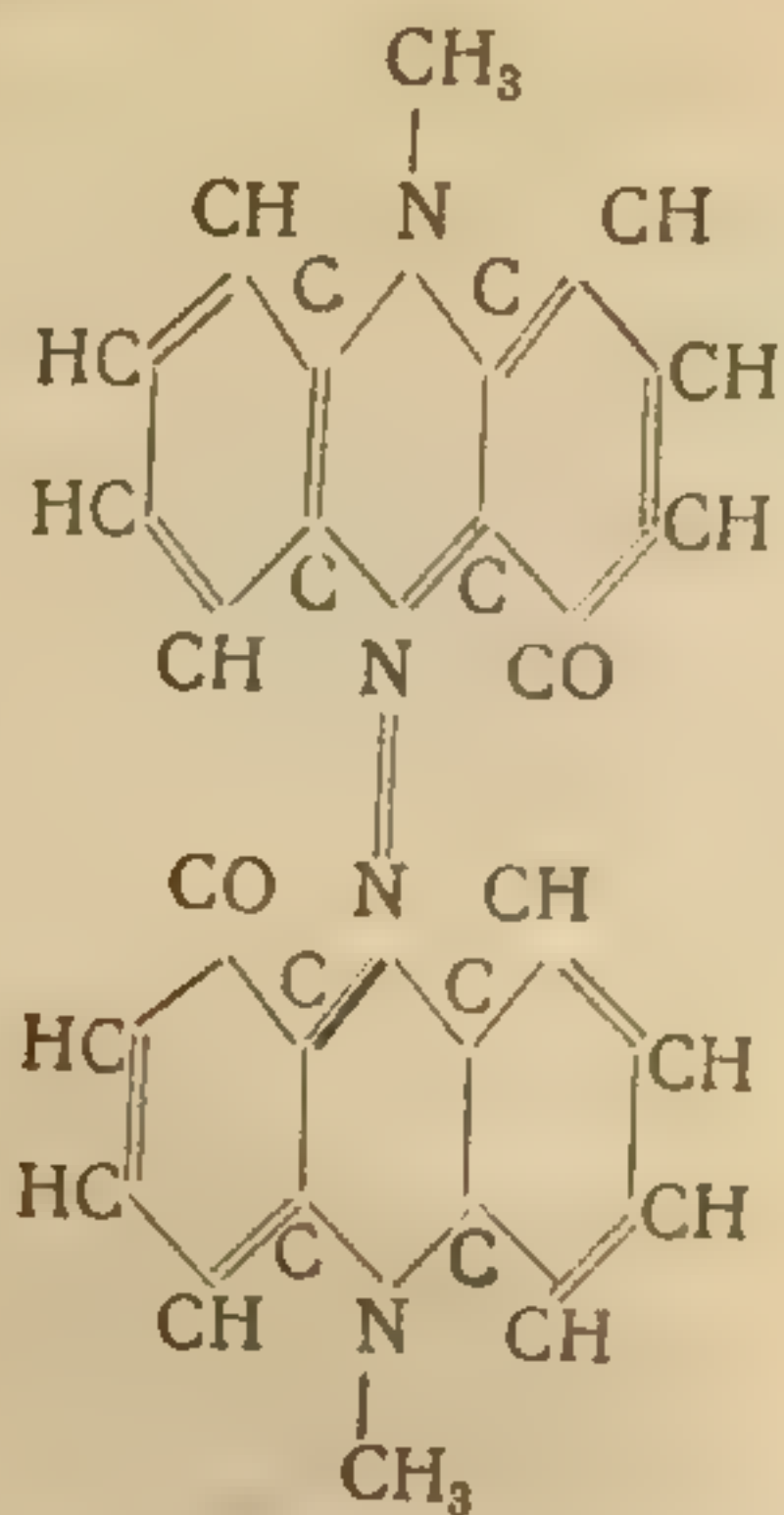


Изохинолиновое кольцо мы встречаем в алкалоидах опия, папаверине, наркотине, лауданозине и в алкалоидах *Corydalis cava*, корня ипекакуаны и т. д.

Папаверин это тетраметоксибензилизохинолин.



Кроме вышеуказанных гетероциклов в организмах встречаются и другие. *Vas. ruosuaenus* из молочной кислоты и минеральных солей в культурах синтезирует синий пигмент $C_{28}H_{20}N_4O_2$ представляющий собою по исследованиям Wrede и Stark¹⁾ оксифеназиновое производное:

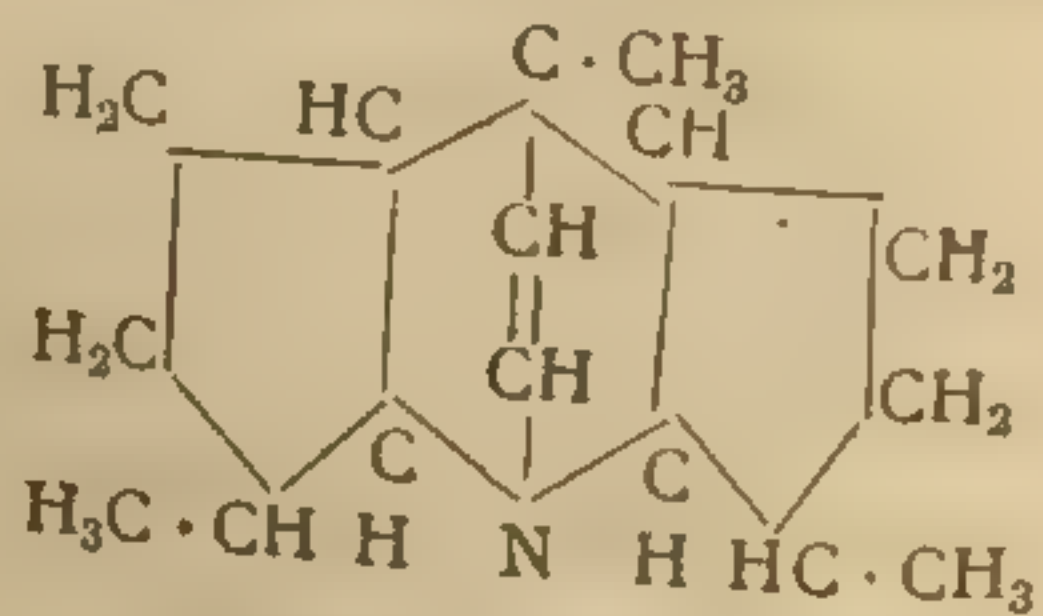


При кормлении кролика аминокетальдегидом, в моче обнаружено пиазиновое соединение (Kikkoji и Neuberg). При инъекции кролику глюкозамина также наблюдается образование пиазина; то же происходит при инъекции глицина и фруктозы.

Нефтяные алкалоиды.

Керосиновый дестиллат содержит 0,055% азота, при чем половина азотистых соединений может быть извлечена слабой серной кислотой. Из 150 г остатков после очистки керосинового погона жидкой сернистой кислотой были извлечены нерастворимые в воде, но растворимые в H_2SO_4 основания и затем разложены на 50 фракций в пределах от 180° до 335° .

Из фракции $274-270^\circ$ были изолированы следующие основания: 2·3·8-триметилхинолин, изомер $C_{12}H_{13}N$ и основание $C_{16}H_{25}N$, которое имеет, повидимому, следующее строение:



При окислении азотной кислотой [образуется пиридин-2·4·5-трикарбоновая кислота (бербероновая) (W. C. Thompson и J. R. Bailey)²⁾].

¹⁾ Zelt. physiol. Chem. **180**, 59; **277**, 177; **142**, 103; **140**, 11.
²⁾ Journ. Am. chem. Soc., **52**, 1239, (1930); **53**, 1002 (1931).

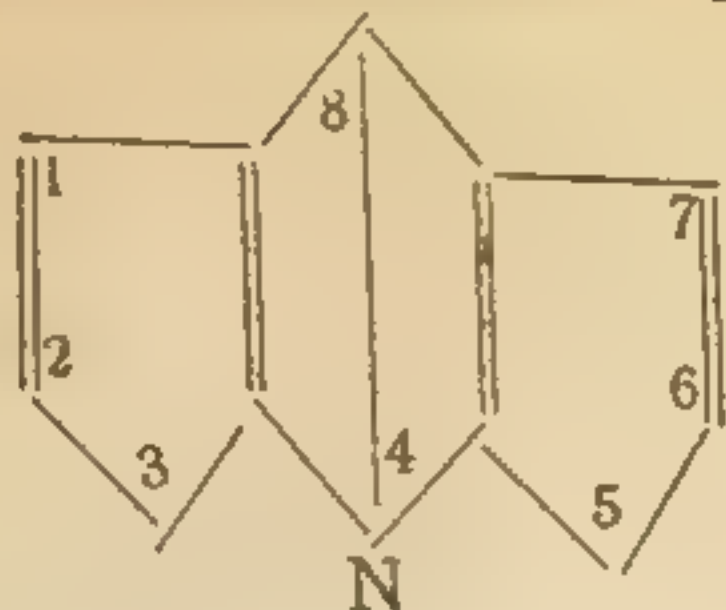
Нефтяные алкалоиды.
кольцо:

Ближайшее п...
процессов, осущ...
в белковом субс...
для пищевой про...
от разложения п...

Пищевым сы...
животных (мясо,
(корни, плоды, се...
вещества, глюко...
степени. По прек...
ных процессов, т...
в них совершают...
лишены химическ...
свойственной жи...
энзимы разъедине...
имущественно дес...
который может ос...
называемого авто...
образом к белко...
Семена лупина, не...
тывают процесс...
поминающий пер...
Глюцидный субстр...
водит к накоплени...
римых гемицеллю...
при дозревании с...
ным моментом дл...
только он не пер...
остановимся неск...
либо орган живо...
дигерировать его...
или в антисептич...
такие антисептич...
напр. толуол, хл...
виковые соли, т...
процессе находя...
лочной реакции...
кислой реакции...
татом деятельно...

¹⁾ E. Wollman.
Zent. Ac. Sc. **198**, 164.

Нефтяные алкалоиды заключают в себе пириндациновое кольцо:



16. Охрана пищевых средств.

Ближайшее понимание биолитических и биосинтетических процессов, осуществляемых при участии микробных ферментов в белковом субстрате, имеет *большое практическое значение для пищевой промышленности*, терпящей чрезвычайный ущерб от разложения пищевых продуктов при их хранении.

Пищевым сырьем являются ткани и органы некоторых животных (мясо, рыба), а также отдельные части растений (корни, плоды, семена). Все эти материалы содержат белковые вещества, глюкоиды и липиды, одни в большей, другие в меньшей степени. По прекращении в этих пищевых субстратах жизненных процессов, т. е. с момента расчленения целостности организма, в них совершаются еще энзимные процессы, которые однако лишены химической корреляции между отдельными частями, свойственной живому организму. Не встречая антагонистов, энзимы разъединенных частей убитого организма работают преимущественно деструктивно, вызывая биолитический распад, который может осуществляться в асептических условиях так называемого *автолиза*¹⁾. Явление автолиза относится, главным образом к белковым субстратам животного происхождения. Семена лупина, не содержащие крахмала, при проростании испытывают процесс протеолитического распада белка, близко напоминающий переваривание животного белка в кишечнике. Глюцидный субстрат при энзимолитических превращениях приводит к накоплению растворимых глюкоидов за счет нерастворимых гемицеллюлоз (голозидов), что наблюдается, например, при созревании сорванных плодов. Автолиз является весьма важным моментом для повышения качества пищевого сырья, если только он не перешел известной границы пептонизации. Мы остановимся несколько на сущности автолиза. Если взять какой-либо орган животного (печень, мышцы, надпочечники и т. д.) и дигерировать его с водою при температуре тела в асептических или в антисептических условиях, применяя в последнем случае такие антисептические вещества, которые не убивают энзимов, напр. толуол, хлороформ, тимол, хлорпикрин и т. п., но не плавиновые соли, то орган испытывает самопереваривание под влиянием находящихся в нем энзимов. Участие в автолитическом процессе принимают: 1) α -протеаза, работающая при слабощелочной реакции, 2) β -протеаза, оптимально активная при слабокислой реакции; при этом образование кислоты является результатом деятельности α -протеазы. Посмертный автолитический

¹⁾ E. Wollman. Recherches sur l'autolyse. Les autolysines spécifiques. Comp. rend. Ac. Sc. 198, 1642 (1934).

процесс меняется в смысле интенсивности и в смысле направления белкового распада под влиянием различных веществ. Мышьяковистая кислота, например, задерживает автолиз, а фосфор напротив ускоряет его (Hess и Saxl); кислород вызывает замедление, а углекислота ускорение автолиза (Laqueur); облучение радием или радоном (эманация радия) ускоряет автолиз как нормальной, так и карциноматозной ткани.

Hedin изучал влияние прессо-соков из различных органов, на белки этих органов и обнаружил наличие совершенно таких же продуктов, какие наблюдаются при пищеварительном распаде белков в кишечном канале; продукты автолиза органа однако не идентичны с продуктами кислотного гидролитического расщепления. При автолизе помимо расщепления протеинов, идет расщепление жиров (липидов) и глюкоидов, дезаминирование, окисления, редукции и синтетические вторичные преобразования. Автолитические процессы, повидимому, совершаются не только в посмертных, но и в прижизненных условиях, но в последнем случае продукты автолиза уносятся из органа кровяным потоком. При жизни биохимические процессы протекают не в соках, а в недрах клеток, изобилующих десмоэнзимами; от активности этих последних зависит интенсивность жизнедеятельности.

Если при автолизе животных тканей присутствуют микроорганизмы, и если проявление их жизнедеятельности не угнетено антисептическими веществами, то микроорганизмы начинают весьма энергично размножаться, истребляя автолизируемый субстрат посредством своих собственных микробных энзимов и резко изменяя течение автолитического процесса и природу его продуктов. Наступает то, что мы называем гниением, причем на ряду с сильно пахучими веществами (серовород, меркаптаны, индол, скатол) возникают ядовитые органические основания, так называемые птомаины, как например, марцитин $C_8H_{19}O_3$, путрин $C_{11}H_{26}N_2O_3$, виридинин $C_8H_{12}N_2O_3$, сепсин $C_8H_{14}N_2O_2$ и многие другие, в зависимости от природы субстрата; в этом отношении для пищевой химии имеют особое значение колбасный и рыбный яды, митилотоксин из гниющих устриц и т. п.¹⁾

Для сохранения пищевых продуктов от разрушительного влияния микробов практикуется много различных способов.

1. *Стерилизация при помощи высокой температуры.* Это самый распространенный способ консервирования, уничтожающий большинство бактерий и плесневых грибов, но мало влияющий на споры; *Bacillus botulinus* является особенно устойчивым к жару и вызывает ботулизм или молниеносное отравление при употреблении недостаточно стерилизованных консервов. При действии высокой температуры происходит денатурация белковых веществ, частичное расщепление жиров, карамелизация глюкоидов, уничтожение витаминов, что влечет за собою ухудшение питательных свойств пищевого продукта²⁾. Поэтому при стерилизации жаром стре-

¹⁾ См. о посмертных изменениях в мясе рыб S. Schmidt-Nielsen, Chem. Zentrbl. 1933. II. 3209.

²⁾ E. Kohman, W. Eddy и C. Gorin приводят случай 15 месячного кормления консервами морских свинок, при чем они в ряде поколений сохраняли нормальный рост, лактацию, размножение и т. п. При стерилизации не имело места разрушение витаминов B и C. Ind. Chem., 23, 1064 (1931).

мятся ограничить высокой температурой, выдерживают темп. лишаясь способно- Споры плесневых нагревании при 1 среде применяется она допустима ли не содержит спор пастеризация имеет проросшие после многократного на до 60°, немного п- ционированная сте- дализация более пастеризация. Для лизация иногда пр- повышенном давле- значение понижени- костей, хотя изве- должен быть сохра- позволяет сократи- паре при 100° споры 6 часов, при 109° (в течение 25 минут

Чтобы убедиться в гическим контроле- эмульсией спор или приборе испытывае- test'ов по отноше-

Stassano предло- в особом аппарате в виде тончайшего деленной температу- санизация происход-

II. Консервирова- устойчивы по отно- температуре жидко- турах микрооргани- способны вызывать- дукта. В замороже- предохраняются от- тельного времени- живой рыбы и мелк-

¹⁾ При стерилиза- разложения казеина. С- наличием следов H_2S . А. Н. Коровков

²⁾ Ввиду того, что- рантии действительной нить словом "термичес-

маться ограничить продолжительность времени воздействия высокой температуры и ее высоту. Однако, споры бактерий выдерживают температуру в 120° в течение многих часов, не лишаясь способности прорастания при благоприятных условиях. Споры плесневых грибов убиваются лишь при полуторачасовом нагревании при $110-115^{\circ}$. Для уничтожения зародышей в жидких средах применяется пастеризация или нагревание при $70-80^{\circ}$; она допустима лишь в тех случаях, когда продукт заведомо не содержит спор, а только вегетативные формы. Повторная пастеризация имеет в виду убить при вторичном нагревании проросшие после первого нагревания споры; при применении многократного нагревания температура может быть снижена до 60° , немного превышая оптимум вегетации. Такая фракционированная стерилизация называется *тиндализацией*. Тиндализация более приемлема для белковых субстратов, чем пастеризация. Для предотвращения явлений денатурации стерилизация иногда производится либо при пониженном, либо при повышенном давлении паров воды; в первом случае имеет значение понижение точки кипения в случае стерилизации жидкостей, хотя известный уровень бактерицидной температуры должен быть сохранен; во втором случае повышение давления позволяет сократить время нагрева. Так например, в текучем паре при 100° споры картофельного бацилла убиваются в течение 6 часов, при 109° (1,4 атм), в течение 45 минут; при 116° (1,8 атм) в течение 25 минут, а при 126° ($2\frac{1}{2}$ атм) — в течение 3 минут ¹⁾

Чтобы убедиться в полноте стерилизации, пользуются биологическим контролем при помощи шелковых нитей, пропитанных эмульсией спор или бактерий и осторожно высушенных. В особом приборе испытывается степень выносливости этих контрольных test'ов по отношению к времени и температуре.

Stassano предложил способ стерилизации молока паром в особом аппарате (стассанизаторе), где молоко течет по трубам, в виде тончайшего слоя (1 мм), трубы подогреваются при определенной температуре. Стерилизация, или так называемая стассанизация происходит в течение нескольких минут ²⁾.

II. Консервирование при помощи холода. Бактерии весьма устойчивы по отношению к холоду; они не погибают даже при температуре жидкого воздуха (-180°), но при низких температурах микроорганизмы впадают в оцепенелое состояние и не способны вызывать разложения субстрата или пищевого продукта. В замороженном состоянии мясо, рыба и др. продукты предохраняются от порчи в течении неограниченно продолжительного времени. Есть даже наблюдения о сохраняемости живой рыбы и мелких млекопитающих (лягушек и летучих мышей)

¹⁾ При стерилизации молока всегда имеет место выделение H_2S , за счет разложения казеина. Ореховый привкус пастеризованного масла обусловлен наличием следов H_2S .

А. Н. Коробков О присутствии сероводорода в консервах. Материалы по методике исследования качества консервной продукции, 2 вып. 2 (1932).

²⁾ Ввиду того, что так называемая стерилизация в автоклаве не дает гарантии действительной стерильности, слово стерилизация предпочтительно заменить словом „термическая обработка“.

при низкой температуре (-20°) и о возможности возвращения к жизни после осторожного оттаивания по прошествии длительного периода состояния скрытой жизни. Это состояние латентной жизни называется анабиозом (Бахметьев).

Пищевая промышленность широко пользуется холодильными установками, позволяющими длительное хранение скоропортящихся продуктов и их транспортирование на далекие расстояния. Для охлаждения служат не только лед, но и химические вещества, которые представляются газообразными при обычном давлении и сгущаются в жидкость при повышенном давлении, что достигается при посредстве компрессора; при испарении они сильно поглощают тепло, т. е. вызывают охлаждение окружающей среды; к подобным холодильным веществам относятся аммиак, сернистая кислота, углекислый газ; они поступают в систему труб, окружающих холодильное помещение, сгущаются в жидкость посредством сжатия газа в одном из участков системы и расширяются в другом участке, при чем происходит перманентное отнятие тепла.

Применение холода непосредственно без солевого раствора называется сухой морозкой, в отличие от мокрой морозки (способ Оттезена), при которой, например, рыба погружается в охлажденный до минус $15-17^{\circ}$ раствор поваренной соли. Во избежание потери влаги такая мокро-замороженная рыба глазируется слоем льда посредством опускания ее в пресную воду.

Как показывает новейшая мировая техника холодильной промышленности, быстрое замораживание продуктов до температуры -27°C (насыщенный раствор хлористого натрия) и -43°C (насыщенный раствор хлористого кальция) в течение 60—90 мин. вместо 2—3 дней, как практиковалось ранее при температуре $-15-18^{\circ}$, удается избежать нарушения тканей клеток, вследствие образования крупных кристаллов, и удается сохранить естественные пищевые и вкусовые качества продукта¹⁾.

Замораживание рыбы мокрым способом по Оттезену достигается в течение 2 часов вместо 30 и 40 часов в обычных сухих морозилках. Наиболее целесообразным является быстрое замораживание и медленное размораживание (дефростация). Размораживание бычьей туши требует 78 часов (Коллаш).

При фростации происходит более или менее полное вымерзание воды: при -1° (48,1%); -5° (68,0%); -10° (80,2%); -20° (91,0%); -55° (100%) (Планк).

Из мелких холодильных установок большое значение приобретает *зеротер*, (фригорифер, холододержатель) представляющий собою жестяную герметически закупоренную банку, наполненную рассолом поваренной соли или хлористого кальция. Зеротеры с замороженным рассолом (эвтектикой) вносятся в охлаждаемую камеру. Эвтектика при таянии поглощает теплоту из камер и понижает ее температуру.

¹⁾ W. Hardy. Новейшие успехи в области исследования низких температур. Journ. Soc. Chem. Soc. Ind. 52, 45 (1933).

W. E. Frey. Journ. Soc. Chem. Soc. Ind. 52, 530 (1933) (дефростация мяса).
Каллерт. Мороженое мясо, его производство и хранение.

В САСШ для предохранения и молочной промышленности прессования твердого углекислоты получают из бродильных газов на пищевых производствах, а также, из CO_2 предварительно поглощенного льда определяется в 20 долей. Сухой лед, заключенный из металла может храниться в САСШ существуют сухого льда в год. Аналогично Ростове на Дону и Астрахани.

Одною из наиболее живых свежих продуктов система Бердсея.

Рыба на рыболовном и складывается в трюм. При выгрузке на прибрежные. После 48-часового хранения пает 1) в машину, снимается голову; 3) в машину (силоф) и две боковые шую из мяса кости.

Филетс и силоф заупаковывается в картон, в котором они орошаются, охлажденного до укладки в коробки в холодильной камере. изолятора, что позволяет дальние расстояния.

Современное состояние ванию молока дает молока в брусках и тра. Этого рода молоко горючих. Молоко, охлажденным в 420 атмосфер (метод Зароченцева) 2).

Консервирование п. живания их в сахарной ковке. Эти, так называемые ароматы естественные.

III. Стерилизация. обладает бактерицидными фиолетовые лучи в и красные лучи спектральность ретгеновских

¹⁾ Лебедев. Сухой лед, 1931. 68.
²⁾ Verpackung № 14. Ingenieur, 1932. (Холодильники). National Provisionair, 1932.

В САСШ для предохранения скоропортящихся продуктов в мясной, рыбной и молочной промышленности применяется сухой лед, полученный посредством прессования твердого углекислого газа, имеющий температуру минус 78°; углекислота получается либо из естественных газов, углекислых струй, либо из бродильных газов на пивоваренных и винокуренных заводах, на силикатных производствах, а также, из дымоходных газов и от обжига известняка, причем CO_2 предварительно поглощается посредством триэтиламина. Стоимость сухого льда определяется в 20 долларов за тонну.

Сухой лед, заключенный в пакеты из толстой бумаги и затем в футляр из металла может храниться в течение нескольких месяцев.

В САСШ существуют заводы с производительностью ■ 2½ миллиона кг сухого льда в год. Аналогичные установки проектируются Хладоцентром в Баку, Ростове на Дону и Астрахани ¹⁾.

Одною из наиболее совершенных систем быстрого замораживания свежих продуктов (рыбы, мяса, зелени, фруктов) является система Бердсея.

Рыба на рыболовном пароходе очищается от внутренностей и складывается в трюме с большим количеством мелкого льда. При выгрузке на пристани рыба вымывается и сортируется. После 48-часового хранения в холодильной камере рыба поступает 1) в машину, снимающую чешую; 2) в машину, отрезающую голову; 3) в машину, разрезающую рыбу на одну среднюю (силоф) и две боковые части (филетс); 4) в машину, вынимающую из мяса кости.

Филетс и силоф затем заворачиваются в вощеную бумагу, упаковывается в картон и поступает в холодильный туннель, в котором они орошаются брызгами раствора хлористого кальция, охлажденного до минус 20°. После замораживания продукт укладывают в коробки из гофрированного картона и хранят в холодильной камере. Картон обладает свойством хорошего изолятора, что позволяет перевозку мороженых продуктов на далекие расстояния.

Современное состояние холодильной техники по замораживанию молока дает возможность получения замороженного молока в брусках и транспортирования его в картонной упаковке. Этого рода молоко гораздо дешевле сгущенного молока в жестянках. Молоко, охлажденное до +4°C, гомогенизируется под давлением в 420 атмосфер и быстро замораживается при минус 20°C (метод Зароченцева) ²⁾.

Консервирование плодов осуществляется посредством замораживания их в сахарных сиропах и хранения в картонной упаковке. Эти, так называемые, холодные консервы сохраняют естественные ароматы и витамины.

III. Стерилизация при помощи облучения. Солнечный свет обладает бактерицидным действием. Синие, фиолетовые и ультрафиолетовые лучи влияют сильнее, чем желтые, оранжевые и красные лучи спектра, которые почти индифферентны. Бактерицидность ретгеновских лучей весьма мала, напротив лучи,

¹⁾ Лебедев. Сухой лед и его перспективы в СССР. Пищевая промышленность, 1931. 68.

²⁾ Verpackung № 14. 1932, стр. 213. Plank. Zeitschr. des Vereins Deutsch. Ingenieure, 1932. (Холодильная техника на службе пищевой промышленности). National Provisionair, 1932, № 19.

испускаемые радиом, активны, но их проникаемость невелика — всего несколько сантиметров.

Большой интерес представляет применение электрического поля высокой частоты, убивающее бактерии при облучении в течение нескольких секунд ультракоротковолновыми генераторами мощностью от 50 до 500 ватт. Этот способ открывает возможность стерилизации мяса при обыкновенной температуре; он дает большие перспективы для борьбы с амбарными вредителями, клещами и долгоносиками, уничтожающими около 10% зерна в зернохранилищах т. е. сотни миллионов пудов в год.

IV. Консервирование при помощи высушивания. Влажность внешней среды и большое содержание воды в теле микробов являются необходимыми условиями их существования, поэтому высушивание пищевого продукта влечет за собою предохранение его от разложения и порчи. Однако, при высушивании погибают, и то не всегда, лишь вегетативные формы микробов, споры остаются неповрежденными, и могут в состоянии латентной (скрытой) жизни пребывать неограниченно долгое время. Туберкулезные бациллы, стафилококки выдерживают высушивание в течение многих месяцев. Нужно иметь в виду, что каждый пищевой продукт имеет свою специальную микрофлору, среди которой встречается большее или меньшее число спороносных и устойчивых представителей.

Высушивание пищевых продуктов и пищевого сырья имеет большое значение в смысле экономии на транспорте, ибо свыше $\frac{3}{4}$ веса в пищевом сырье приходится на воду. Кроме того естественная солнечная сушка, например, фруктов, овощей и т. п. в южных странах обходится дешевле и в меньшей степени поражает органолептическое качество продукта, чем искусственная огневая сушка, при которой улетучивается часть ароматических веществ, сообщающих продукту его вкус и запах, и образуются новые вещества, вследствие влияния высокой температуры. Жидкость лучше всего обезвоживать посредством распыления в вакууме, а твердое пищевое сырье на вращающихся подогретых барабанах. Очень распространенный вид пищевого продукта, а именно, треска сушится на воздухе в просоленном виде, при чем испытывает не только потерю воды с 81% до 16%, но и окислительные изменения, обозначаемые вялением¹⁾.

Соленая рыба, освобожденная от внутренностей, подвергается вялению на солнце и ветре и превращается в клипфиск. Операция сушки рыбы требует продолжительного времени и большого расхода рабочей силы. С 1930 года стали применять для сушки клипфиска электрические свет и тепло в особом аппарате с движущимися лампами; для ускорения сушки одновременно был использован пресс Юнассена. Сушка вместо 3 недель завершалась в течение 3 суток при 16—18°C. Электротепловая сушка рыбы была поставлена в Бергене в 1931 году в техническом

¹⁾ S. Schmidt, Nielsen, K. Gunnerød и J. Stene. Chem. Zentrbl., 1933 II, 3209. В скандинавских странах высушенная рыба перед употреблением вымачивается в 0,06 норм. NaHO.

масштабе; одна тонна при выходе в 65% от

На консервных за-
остатка при помощи а-
рыбий жир и рыбную

V. Консервирование
дело с аэробами, мы м

иной пищепродукт, у
эвакуирования или
рентным газом, несп

цессы. Можно замен
газом, парами сероуг
леном и т. д. и лиш

низмы, которые ну
плесневые грибки. Но
не препятствует авто

слый газ часто стим
ствие кислорода явля
для анаэробов. Поэто

применение газов, ко
останавливать автоли
так называемый Т-га

лена, в некоторых с
обеззараживании пл

ские летучие соедин
веществ или „О.В.“;
для дезинфекции, де

огородных и садов
если хранилища сл
для дератизации, д

VI. Консервиров
и сахар являются
вытягивать воду

рыба, плоды, овощи
вание внутреннего
вают обезвоживани

масштабе; одна тонна готового клипфиска получалась в сутки при выходе в 65% от веса соленой рыбы.

На консервных заводах рыба может быть использована без остатка при помощи агрегата „Шротенкрузе“, вырабатывающего рыбий жир и рыбную муку для корма скота и птицы.

V. Консервирование при помощи газов. Поскольку мы имеем дело с аэробами, мы можем предохранить от разложения тот или иной пищевой продукт, удаляя воздух из хранилища посредством эвакуирования или путем замены воздуха другим индифферентным газом, неспособным поддерживать окислительные процессы. Можно заменить воздушную фазу азотом, углекислым газом, парами сероуглерода, окисью углерода, этиленом, ацетиленом и т. д. и лишить возможности развития те микроорганизмы, которые нуждаются в притоке кислорода, например, плесневые грибки. Но наличие индифферентного газа несколько не препятствует автолитическому процессу, например, углекислый газ часто стимулирует автолиз; с другой стороны, отсутствие кислорода является особо благоприятным обстоятельством для анаэробов. Поэтому некоторое значение может иметь только применение газов, которые могли бы убивать анаэробы и приостанавливать автолиз; к таковым можно отнести сернистый газ, так называемый *T*-газ, или смесь окиси углерода с окисью этилена, в некоторых случаях цианистый водород, например, при обеззараживании плодовых деревьев и различного рода органические летучие соединения, известные под названием отравляющих веществ или „О.В.“; последние имеют вообще большое значение для дезинфекции, дезинсекции и борьбы с вредителями полевых, огородных и садовых культур. На зерновых и других складах, если хранилища сделаны герметическими, хорошие результаты для дератизации, дезинсекции и дезинфекции дает хлорпикрин.

VI. Консервирование при помощи соли или сахара. Соль и сахар являются гигроскопическими веществами, способными вытягивать воду из богатых водою пищевых продуктов (мясо, рыба, плоды, овощи). Оба они вызывают плазмолиз или съеживание внутреннего содержимого клеток, причем клетки испытывают обезвоживание, и создаются неблагоприятные условия для вегетации микроорганизмов. Засолка рыбы или мяса, так широко практикуемая, преследует цель при помощи высоких концентраций поваренной соли (тузлука) подавление микробных процессов, главным образом гнилостных, и уничтожение вредных микробов. Однако в тузлуках присутствуют солестойкие бактерии и даже солеоблигатные бактерии галофиты, способные существовать только в насыщенных солевых растворах (при 15 до 20% NaCl); для них отсутствие соли столь же губительно, как присутствие кислорода для анаэробов. Эти галофиты вызывают своеобразный процесс созревания консерва (рыбы или мяса), сообщая им нежность и мягкость и особый вкусовой букет. Микрофлора вызывает созревание соленой рыбы (в частности сельдей) аналогично микрофлорам сыра, вина и т. п.; биохимические процессы слагаются в этих случаях из изменения субстрата по типу брожения, т. е. с выделением углекислоты, и затем из дополнительной стадии окисления.

В микрофлоре солонины большое участие принимают дрожжевые грибы, вытесняющие чисто бактериальную флору (Караффа-Корбут). Некоторые грибы дрожжей способны размножаться в 25%-ом растворе поваренной соли, другие не выдерживают и 5%. Из свежей и соленой астраханской сельди были выделены *Sarcina* (8 видов), *Micrococcus* (10 видов) различных бактерий (25 видов), *Penicillium glaucum*, *Aspergillus* (2 вида), *Actinomyces* (2 вида), *Saccharomyces* (2 вида).

Солевые рассолы извлекают из мяса при изготовлении солонины, не только воду, но и некоторое количество белков, экстрактивные вещества, соли калия и фосфора, что обесцвечивает солонину по сравнению со свежим мясом. Для предотвращения подобных потерь и для ускорения посолки рассолы вводятся шприцем в поры мяса (сухой посол) или засол производится при эвакуировании, что дает большую экономию времени, например вместо 30 дней при обыкновенном мокром посоле — всего 3 дня. К рассолу прибавляется селитра или азотистокалиевая соль (нитрит) а также сахар; первая служит, однако, не для консервирования, а для придания мясу красного цвета, сахар берется для маскировки селитряного привкуса. Под влиянием денитрофицирующих бактерий, рассол „созревает“, причем селитра (нитрат калия) редуцируется в нитрит калия, который, по Haldan'у, с кровавым пигментом дает красное окрашивание от нитрозо-гемоглобина или гемородина. В беконных рассолах было констатировано образование ацетилметил-карбинола: $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CHON}-\text{CH}_3$, который восстанавливает на холоду жидкость Феллинга и аммиачный раствор серебра, дает типичную эозиновокрасную окраску по прибавлении щелочи¹⁾. Ацетилметилкарбинол возникает за счет глюкоидов под влиянием *Bac. subtilis*, *M. lypolyticus*, *B. halobicus*, *Bac. corrugatus*, *B. tartricus*, *Bac. lactis aerogenes*, *Clostridium acetobutylicum* (Voges и Proscauer). При окислении ацетилметилкарбинола получается диацетил $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_3$, который обуславливает натуральный запах коровьего молока и применяется для исправления органолептических свойств маргарина и соевого молока.

По отношению к большим концентрациям поваренной соли микроорганизмы можно распределить на следующие категории:

1. **Галофобные**, погибающие при наличии поваренной соли в концентрации до 5%.
2. **Солеотолерантные**, которые могут существовать как в присутствии соли, так и без нее.
3. **Галофилы**, для существования коих соль является благоприятным фактором.
4. **Галобы**, которые существуют только при наличии высоких концентраций поваренной соли (до 25%).

Для консервирования пищевых продуктов (мясо, рыба, овощи) служат рассолы из поваренной соли различного происхождения; соль осадочная, градиная, выварочная, каменная, в зависимости от условий образования, обладает особой микрофлорой, имеющей двойное значение; либо полезное, обуславливающее созревание и сообщение вкусового букета засоленному продукту; либо

¹⁾ Journ. Biol. Chem. 74, 495 (1927), Л. М. Горюхи-Власова. Экспериментальное исследование по беконному делу, Госторгиздат 1931; Мясное хозяйство, 1931.

вредное, вызывающее вследствие развития Соли, кроме того, мер, брома, йода, для правильной обработки. В пищевой промышленности как микрофлора, так и характеристика различных по свойственной им иметь случайный химический анализ.

Что касается фактора под влиянием микробов, то проведение культурными средами соответствующими соотвечивать, самое производство, добываемого из консервной промышленности.

Для посола красной соли, а именно от 22,5% до 37,5% от 62,5%. При посоле в количестве до 2% с помощью постоянного проникновения, при этом способе вызывает потерю. Посол при помощи двух суток.

Для консервирования растворы сахара и устраняют огромное значение вместе с сахаром, которые кристаллизуются, относятся к декстринам, интересным новым работам Сулима-ром на вальцах, аромат, но и богатые нуклеиновые кислоты.

VII. Антибактериальные и органические вещества, находящиеся в пищевых продуктах, борная кислота, салициловая кислота, Поваренная соль.

вредное, вызывающее глубокое разложение и порчу продукта, вследствие развития особых форм галофитов¹⁾.

Соль, кроме того, является носителем микроэлементов, например, брома, иода, фтора, мышьяка и пр., которые необходимы для правильного функционирования организма.

В пищевой промышленности применение поваренной соли имеет особо важное значение, поскольку мы принимаем во внимание как микрофлору соли, так и микроэлементы соли. Характеристика различных сортов соли однако едва ли возможна по свойственной им микрофлоре, ибо эта последняя может иметь случайный характер; более надежным можно считать химический анализ соли на содержание микроэлементов.

Что касается фактора созревания консервируемых продуктов под влиянием микрофлоры соли, то целесообразнее это созревание проводить не со случайными симбиозами, а с чистыми культурами соответствующих бактерий. Соль следует обеспложивать, самое простое — нагреванием или действием хлора, добываемого из соли электролитическим путем; применять в консервной промышленности следует стерильную соль.

Для посола красной рыбы берут обычно большой избыток соли, а именно от 32 до 50% от веса рыбы; для сельди берут от 22,5% до 37,5% соли, для кефали при посоле с морозкой до 62,5%. При посоле из рыбы извлекается фосфорная кислота в количестве до 25% ее общего содержания в рыбе. Применением постоянного электрического тока достигается ускоренное проникновение частиц поваренной соли в рыбу или в мясо; при этом способе электропосола соль не извлекает влаги и не вызывает потерь фосфорной кислоты и экстрактивных веществ. Посол при помощи электрического тока заканчивается в течение двух суток, вместо обычного срока в 2 месяца.

Для консервирования плодов применяются концентрированные растворы сахара, которые влияют обезвоживающим образом и устраняют развитие микроорганизмов. Этот прием имеет огромное значение в кондитерской промышленности, причем вместе с сахаром должны быть введены вещества, препятствующие кристаллизации сахарных сиропов; к таким антикристаллизаторам относятся картофельная патока, богатая глюкозой и декстринами, инвертный сахар, пектиновые вещества и т. п. Интересный новый способ консервирования ягод и плодов разработал Сулима-Самойло; он состоит в протирании ягод с сахаром на вальцах, причем сохраняется не только натуральный аромат, но и используются для питания косточки и зерна, богатые нуклеинами и при обычных способах консервирования недоступные утилизации.

VII. Антисептизация. Многие химические соединения неорганические и органические в весьма слабых концентрациях оказывают бактерицидное действие и применяются для предохранения пищевых продуктов от разложения. Частое употребление находят борная кислота, муравьиная, уксусная, молочная, бензойная, салициловая, коричная, муравьиный альдегид (формалин),

¹⁾ Поваренная соль из соликамских сильвинитов в 5 раз дешевле выварочной.

уротропин и др. (консервирование икры, мозга). Особенно действительными, и повидимому, невредными антисептиками являются хлоробензойная кислота и ее соли и эфиры. Плавиновая и сернистая кислоты берутся для консервирования фруктовых соков, а также ягод (малина, клубника), которые перерабатываются затем на кондитерские изделия, причем плавиновая кислота удаляется предварительно при помощи извести, а сернистая окислением и нейтрализацией; после десульфитирования регенерируются не только натуральная окраска, но и натуральные ароматы. Антисептическими свойствами обладают из биорганических соединений желчные кислоты и отчасти пептоны; последние могут служить для естественного консервирования, подобно маслам, которые предохраняют продукты от проникновения влажности.

Копчение.

Особой формой химического консервирования является копчение мяса и рыбы при помощи дыма, содержащего в своем составе фенол, крезол, уксусную кислоту и муравьиный альдегид. Последнее время применяется искусственное скорое копчение, состоящее в том, что мясо смачивается древесным уксусом. Копчение должно не только служить предохранением от порчи, но и сообщать продукту особый характерный вкус, что достигается лучше всего применением дыма, получаемого при медленном сгорании ольхового или букового дерева, дуба, дубовых листьев и дубовой коры и особенно можжевельника. Копчение колбас производится в течение нескольких дней, а окорока копятся в течение нескольких недель.

Применяются следующие способы копчения мяса или рыбы: 1) **Паровое или горячее копчение**¹⁾, когда продукты подвергаются действию дыма при 119—120° в течение одного часа или нескольких часов, при этом температура внутри продукта не превышает 65°. Горячее копчение применяется либо к свежему материалу, либо к слабосоленному (5% соли). Копченые продукты не могут храниться без наличия холода; 2) **курение или холодное копчение**; температура дыма не превышает 35°, зато продолжительность копчения увеличивается до 3, 7 и даже 30 суток. Продукт требует для посолки до 10—15% соли. крупная рыба при этом предварительно подлежит разделке; 3) **мокрое копчение**²⁾ состоит в натирании продукта коптильной жидкостью, состоящей из смеси креозота, можжевелового масла и уксусной кислоты; после натирания следует продолжительная сушка; 4) **химическое копчение**³⁾ представляет собою продолжительную выдержку продукта в парах сероуглерода при температуре 18° и последующего продувания горячим воздухом для удаления сероуглерода и для подсушивания.

¹⁾ Киселевич. Копчение рыбы. 1926.

²⁾ Пушкарев. Обработка рыбы. 1931. Л. Горовиц-Власова. Микрофлора копченых продуктов. 1983.

³⁾ Гагичко. Опыт копчения воблы мокрым способом. Бюллетень рыбного хозяйства. 1930 г., № 5 и 8.
Die Konserven-Industrie, 1932, № 34.

При употреблении копченых мясных и рыбных продуктов химического влияния на организм соли Кениг исследовал вещества на пищевую ценность, оказалась специфическая соль, служащая для бензойно-кислотного натрия и алюминия. Копчение желудочных кислот и алюминия вредными и не до конца пищеварительными чистыми и действующими в малых дозах организма.

Для консервирования салициловым условиям, а также паровую, а также паровую пропиловую и изопропиловую в 61 и в 225 раз

В качестве антисептика

он применяется для со

Против

На олигодинамическом серебра и меди, охватываемый катадином, ствия, как выяснил А. Jung, обусловлен талла, перешедший олигодинамический в л, т. е. равно кисти. В 1 куб. см содержится 2,4 · 10¹⁴ тем сильнее, чем механизм действия зованием озона и исключаемых металлов состоит

¹⁾ Chem. Zeit. 55 № 26 № 53; Apothek. R. Fischer. Ze

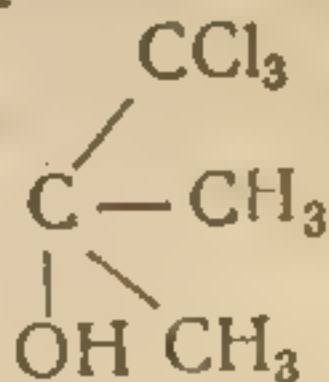
При употреблении свежего продукта бедного микробами, копчение способствует умерщвлению наносной микрофлоры мяса, мясных и рыбных продуктов; это происходит как следствие химического влияния дыма (наличия фенолов), так и благодаря содержанию соли и подсушиванию.

Кениг исследовал влияние различных консервирующих веществ на пищеварительные ферменты. Бензойная кислота оказалась специфическим тормозителем пепсинодействия. Мясная соль, служащая для консервирования мяса, состоящая из смеси бензойнокислого натрия, уксуснокислого натрия, фосфата натрия и алюминиевого ацето-тартрата, связывает соляную кислоту желудочного сока и выводит пепсин из строя.

Консервирующие вещества должны быть совершенно безвредными и не должны влиять угнетающим образом на деятельность пищеварительных энзимов; они должны быть химически чистыми и действительными (бактерицидными, бактерицидубивающими) в малых дозах, вполне безразличных для человеческого организма.

Для консервирования рыбных продуктов всего лучше применять салициловую кислоту, отвечающую вышеуказанным условиям, а также микробиновую кислоту или парахлорбензойную, а также параоксибензойную кислоту и их эфиры, особенно пропиловые и изоамиловые, которые действуют сильнее фенола в 61 и в 225 раз¹⁾.

В качестве антисептического средства предложен также хлорентон:



он применяется для сохранения вытяжек из мозгового придатка, вместо фенола.

Противумикробное действие металлов.

На олигодинамическом действии металлов, главным образом серебра и меди, основан особый способ стерилизации, так называемый катадиновый способ. Сущность олигодинамического действия, как выяснили Н. Freundlich и К. Söller, а также С. Eck и А. Jung, обусловлена присутствием малых количеств ионов металла, перешедших в раствор; количество серебра, влияющего олигодинамически на *Bacterium coli*, составляет 40γ или 0,04 мг в л, т. е. равно содержанию $2,4 \cdot 10^{17}$ ионов серебра в л жидкости. В 1 куб. см на 100 000 бактерий для стерилизации приходится $2,4 \cdot 10^{14}$ ионов серебра. Действие металлов оказывается тем сильнее, чем больше их атомный вес или порядковый номер. Механизм действия металлов на расстояние не обусловлен образованием озона или перекиси водорода, а потоком электронов, испускаемых металлом-радиатором; бактерицидное действие металлов состоит в бомбардировке микробов электронами.

¹⁾ Chem. Zeit. 55, 934 (1931), Sabalitchka. Pharmazeutische Zeitung, 1926; № 26 № 53; Apotheker Zeitung, 1928, № 45; Zeit. Unt. Lebensmit. 1931, № 62. R. Fischer. Zeit. Unt. Lebensmit. 67, 161 (1934).

(Г. А. Надсон и Е. А. Штерн)¹⁾. Практическое применение олигодинамического принципа стерилизации питьевых и минеральных вод впервые было осуществлено Krause; для целей стерилизации берут в настоящее время посеребренный кварцевый песок или покрытые серебряным налетом кольца Raschig'a. Катадиновый способ является еще более эффективным при электролитическом зарядении ионов серебра (Fresenius)²⁾.

При контакте посеребренного песка с водою в нее переходит от 15 до 30 γ серебра на литр при содержании в песке серебра в 10%; последнее можно снизить без ущерба для бактерицидности песка до 0,6% (С. Моисеев). Бактерицидная стабильность катадинового песка весьма значительна; Krause пропускал через 500 г песка ежедневно в течение 3 месяцев по 40 л воды, содержащей по 1—2 миллиона кишечных палочек в 1 см³; бактерицидная сила песка осталась неизменной³⁾.

VIII. Биологические способы консервирования. Молочнокислые бактерии, живущие за счет разложения лактозы и превращающие ее в молочную кислоту, уксуснокислые бактерии, продуцирующие из глюкоидов уксусную кислоту, плесневые грибки, вырабатывающие органические кислоты, и т. п. могут быть широко использованы для консервирования пищевых продуктов, благодаря образованию этими микроорганизмами органических кислот, обладающих антисептическими свойствами по отношению к гнилостным бактериям, не являющимся кислотоупорными, и противоположность молочнокислым бактериям. Кислотные брожения служат для сохранения молока в виде простокваши, кефира, йогурта (болгарская простокваша), кумыса и т. п., для квашивания овощей, напр., кислая капуста, огурцы, для изготовления силосных кормов. Для предохранения мяса и внутренних органов пользуются иногда уксусной кислотой; точно так же консервируют мелкие овощи в уксусе (mixed pickles, пикули). Уксуснокислые бактерии окисляют этиловый спирт в уксусную кислоту, а последнюю разлагают до воды и углекислоты: $\text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{O}_4 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. При доступе воздуха уксусная кислота, образовавшаяся биологическим путем, и создавая антисептические условия, например, для сохранения пива, распадается, и продукт становится беззащитным по отношению к бактериям. Бактерицидная сила органических кислот, например, по отношению к стафилококкам, различна; тогда как

¹⁾ Доклады Академии наук СССР, 1932 г., № 14, 352.

²⁾ J. Murto. Ueber die Oligodynamie, Acta Societ. Medic. Fennicae Duodecim. Ser. A. 13, fasc. 2 (1930) (влияние ртути и сурьмы на микробов); W. Spät. Untersuchungen über die oligodyn. Fernwirkungen, Wien, Klin. Wochenschr., 1920, 509; O. Ried. Biologische Wirkungen photochemischer Substanzen, Zentralbl. f. Bakt. I Bd. 121, 267 (1931); E. Lagrange. Action à distance des métaux sur les colibacilles, Comp. rend. Soc. biol., 109, 4 (1932) (влияние свинца, железа, цинка, золота, никеля); H. Boucher. De l'influence des radiations métalliques sur la vitalité des cultures microbiennes, Comp. rend., Soc. biol. 109, 1377 (1932) (влияние золота и олова). Zeitschrift f. Untersuchung der Lebensmittel, 64, 42 (1922).
³⁾ G. Krause. Neue Wege zur Wassersterilisierung (Katadyn). München 1928; R. Dörr. Zur Oligodynamie des Silbers. Biochem. Zeitschr. 106, 110 (1920).
С. Моисеев. Новый способ обеззараживания питьевой воды посеребренным песком. Экспериментальное исследование, 1932.

муравьиная кислота задерживает развитие их при концентрации в 4,6%, уксусная при 1,2%, пропионовая при 2,5%, масляная при 4,4%, молочная при 3,0%.

Для стерилизации жидкостей, например, кровяной сыворотки, пользуются с успехом ультрафильтрацией: через фарфоровые свечи, фильтры Зейтца, состоящие из азбеста и целлюлозы, или коллоидные мембраны. Н. Whitehead¹⁾ обнаружил виды молочных стрептококков, которые угнетают рост молочных бактерий, продуцируя особые вещества, повидимому, полипептиды. Как выяснено было исследованиями d'Herelle'я²⁾ в ультрафильтрах находятся нередко недоступные видимости ультрабактерии, являющиеся бактериофагами, разрушающими бактерии при помощи выделяемого ими энзима, бактериолизина; возможно, однако, что в ультрафильтрах мы имеем дело не с ультрамикробами, а с растворимыми бактериолитическими веществами, выделяемыми самими бактериями (автофагия). Но бактерии могут размножаться и в присутствии бактериофага, приобретая сопротивляемость к бактериолизинам. Мы имеем здесь весьма сложные иммунохимические соотношения. Вполне естественное стремление использовать бактериофагов для борьбы с микробами, разрушающими пищевые продукты, повидимому, не имеет еще достаточно твердой научной почвы, особенно если принять во внимание невыясненность вопроса о природе бактериолизинов и их действий на организм высших животных и человека³⁾.

На 1 куб. см может приходиться до 107 бактериофагов. Бактериофаги поглощаются нацело силаргелем (серебряным кремнегелем).

Ермоленко и Гамалей выделили из икры при помощи липидных растворителей бактерицидное вещество лизоцим, способное в малых дозах предотвращать порчу икры; из 1 грамма икры получается количество лизоцима, способное предохранять 10 кило икры. Лизоцим встречается также в тканях и в секретах, особенно в слезоотделениях; ксерофтальмия, повидимому обусловлена отсутствием лизоцима. Предположение, что лизоцим является бактериофагом, не нашло подтверждения. Лизоцим это смесь энзимов, отщепляющих сахар от мукоидов и полисахаридов. Бактериолитическое действие лизоцима случайно. К. Meyr, R. Thompson, J. Palmer и D. Khorazo⁴⁾. Бактерии суть существа со сложным циклом развития, включающим в себя даже половой диморфизм (Enderlein).

В чистых культурах бактерий встречаются другие живые существа от них отличные, так называемые петтенкоферии.

Бактериям свойственна диморфия. Бациллы, спириллы и вибрионы (В-формы), переходят в кокки (С-формы), из которых снова возникают В-формы.

В и С-формы размножаются только путем деления. Петтенкоферии—это амeboидные формы, они размножаются также делением, но способны образовывать цисты со спорами, которые проникают в В-формы бактерий и снова вырастают в петтенкоферии; в С-формы или кокки они обычно не проникают.

Бактерии и петтенкоферии влияют взаимно друг на друга.

¹⁾ Biochem. Journ. 27, 1793 (1933). J. Le Mer и J. Mvert. Journ. Bact. 27, 49 (1934).

²⁾ D'Herelle. Бактериофаг и его значение для иммунитета.

³⁾ M. Schlesinger. Biochem. Zeit 264, 6 (1933); Kolloid. Zeit. 57, 180 (1931).

⁴⁾ Science 79, 61 (1934).

Бактериофаги представляют собою согласно Kuhn и Sternberg ¹⁾ разновидность петгенкоферий, они поедают или растворяют бактерии своими энзимами или поражают их своими спорами.

Действия этих спор равносильны феномену d'Herelle'я; а споры—это ультра-видимые носители вируса (яда).

До полного уничтожения бактерий дело однако не доходит, ибо бактерии переходят в С-формы. С другой стороны бактериофаги уничтожаются так называемыми антифагами ²⁾.

Консервные изделия из беспозвоночных морских животных.

В консервной промышленности заграницей широко используются беспозвоночные морские животные, как-то: устрицы, *Machaea patula* (морская бритва, Razor clams), *Venus mercenaria* (Hard clams), *Mya arenaria* (Soft clams), креветки, крабы. В Японии ³⁾ предметами промысла служат *Haliotis gigantea* (морское ухо), *Turbo cobbutus* (сазае), *Meretrix meretrix* (хамагури), *Tapes philippinarum* (асари). Рecten, кольмар.

В Черном море встречаются следующие беспозвоночные животные, имеющие пищевое значение: устрицы, ³⁾ мидии, морской гребешок (*Pecten ponticus*), *Tapes rugatus*, *Solen vagina*, *Cardium edule*, *Venus gallina*, *Macra subtruncata*, травяной краб (*Carcinus moenas*), каменный краб (*Eriphia spinifrons*), креветки (*Leander* и *Crangon*).

В морях Баренцовом и Белом широко распространены: из моллюсков: литтории (*Littorina littorea*), трубач (*Buccinum undulatum*), гребешок (*Pecten islandicus*), сердцевидка (*Cardium ciliatum*), мия (*Mya truncata*); из ракообразных особый интерес для пищевой промышленности представляет креветка (*Pandulus borealis*).

Дальний Восток весьма богат устрицами (*Nostrea Laperousii*), мидиями, гребешками, мактрой, миями, морскими бритвами, соленами, венерами, теллинами, дозиниями, танесами, карбикулами, литторинами, трубачами, натиками, рапанами, арками, *Chiton*, *Haliotis* (аваби), дающей перламутр, *Anodonta herculea*, перловицей. Все эти многочисленные организмы однако до сих пор не изучены в смысле их ближайшего химического состава и полноценности их белков. ⁴⁾

17. Утилизация животных белковых отходов.

Главнейшими источниками белковых отходов промышленности являются рыбные промысла, боевое, мясоконсервное дело и маслостроительное дело. В период хода рыбы (путины), при морозке и засолке ее накапливается большое коли-

¹⁾ Zentralblatt f. Bact. 121. 113—161 (1931).

²⁾ В настоящее время имеет место применение бактериофагов для лечебных целей, а именно, бактекоолифага при колибацилурii, пиелонефритах, циститах; бактериофага при гриппе, ринофарингите; бактеинтестифага при энтерите, колите, детской диаррее; бактериофага при флегмонах, панарииях, инфекционных ранениях; бактестифага при фурункулезе, сибирской язве.

Эти препараты изготавливаются в Бактериофаговой лаборатории в Париже (rue de Bourgogne, 37).

³⁾ Кураками Масамики. Водные животные и растения. Перевод Архангельского;

⁴⁾ В. Шпарлинский. Новые объекты промысла, 1932; К. М. Дерюгин. Исследование морей СССР. Фауна Белого моря и условия ее существования, 1928. Кроме морских рыбных промыслов необходимо учесть озерные и прудовые ресурсы. В СССР имеется 12 000 000 га озер и около 500 000 га прудов огромного числа рек; искусственное зарыбление этих водоемов может дать ежегодно не менее 8 000 000 центнеров рыбы в год.

чество внутренностей, а также мятой и рваной рыбы. Эти отбросы перерабатываются на утилизационном заводе для добычи жира и удобрительных туков. Из плавательных пузырей частиковых пород вырабатывается рыбий клей, идущий на фотографическую желатину и на синтетикон, а из верхнего серебристого покрова чешуи, содержащего гуанин, изготавливается гуаниновый пат, который служит для фабрикации искусственного жемчуга; сгущенным раствором гуанина и нитроклетчатки и амилацетате или гуаниновым патом покрывают для этой цели стеклянные бусы¹⁾. Чешуя, после снятия гуанина, идет на приготовление клея.

Начиная с 1930 году в Астрахани производится выделка кожи из шкур окуней, белуги, осетра, севрюги, сома, сазана. На ленинградском кожевенном заводе им. Коминтерна производилось дубление шкур кеты, трески, зубатки, налима, акулы. В ближайшие годы на рыбных промыслах возникают цеха по переработке рыбных отбросов: жемчужный, клееварочный, утилизационный, кожевенный.

В Японии в широком размере утилизируются киты на соленое сало, на ворвань и на удобрительные туки; вес одного кита нередко превышает 2500 пудов. Китовый тул направляется на рисовые поля и на тутовые и чайные плантации. Китовое и акулье мясо также употребляется и пищу в виде консервов. Акулье мясо вкусом напоминает свинину.

При изготовлении рыбных консервов значительная часть рыбы (а именно, голова, хвост, внутренности, плавники, чешуя идут в отброс и устраняются от использования на пищевые цели. Внутренности рыб содержат большой процент жира, который, однако, неодинаков в различное время года. Например осенью внутренности судака содержат 36% жира, весной 19,5%; у сазана осенью 5%, весной, 4,5%; у воблы осенью 24%, весной 7,5%. У трески и др. пород в печени накапливается значительное количество жидкого масла (liver oil, ливер-ойль, печеночное масло, воюкса), которое в виде рыбьего жира имеет важное медицинское применение, ибо весьма богато антирахитным витамином D. Отход после вытопки жира из тресковой печени или так называемая гракса, содержащая до 25% жира, служит материалом для приготовления паштета. На Мурмане ежегодно накапливается свыше 2200 тонн граксы. На морских рыбных промыслах, например в Ледовитом океане начинают строить консервные заводы на самих рыболовных судах (траулерах), где сразу перерабатывают улов на консервы и продукты полной утилизации.

Боевое дело, в настоящее время сосредоточенное в крупных городских центрах, должно быть перенесено на окраины, в центры животноводства, а снабжение городов мясом должно осуществляться при помощи холодильного транспорта и стационарных холодильников. После убоя туша непосредственно непригодна в пищу, она должна испытать созревание в прохладном и хорошо вентилируемом помещении. О сущности процесса созревания мяса упомянуто выше; оно представляет собою главным образом энзиматический процесс, отчасти бактериальный, в котором участвуют молочнокислые бактерии, вырабатывающие молочную кислоту. Под их влиянием растворяются соединительнотканевые перемычки в мышечной ткани. Это так называемое молочнокислое брожение мяса является необходимым условием для его пищевого употребления. Но иногда, вследствие проникновения гнилостных бактерий происходит другого рода брожение сырого мяса, именно вонюче-кислое, при котором наблюдается выделение сероводорода, и мышечная ткань приобретает зеленоватую окраску. При загнивании мяса оно испытывает глубокие изменения, причем распадаются белки и жиры с образованием газообразных и летучих продуктов, как-то: H_2S , CO_2 , NH_3 , амины, летучие жирные кислоты; наряду с этим возникают токсические вещества. Особенно легко предрасположено к загниванию мясо животных больных, истощенных недоеданием или в пути. Иногда на мясе поселяются безвредные фосфоресцирующие бактерии, и такое мясо обнаруживает в темноте яркое свечение.

Особенно опасными вредителями мяса являются плесневые грибки, размножающиеся даже при температуре 10° ниже нуля; заплесневелое мясо испытывает

¹⁾ Натуральный жемчуг, выделяемый мантией некоторых моллюсков, представляет собою не что иное, как коллоидное распределение воды в углекислом кальции. При хранении в сухом воздухе (например, в сейфах) жемчуг испытывает разложение и теряет свою ценность. Хранение жемчуга и опала (коллоидная система: вода в кремнекислоте) во влажной атмосфере обеспечивает их стойкость.

аммиачное брожение, изменяя и белки и жиры мяса. На поверхности свиной кожи наблюдается ослизнение под влиянием *Micrococcus lipolyticus* и *Bac. cereus*.

8. Растительные белковые отбросы.

Из белковых отбросов растительного происхождения наиболее обширные являются шроты или остатки от переработки масличных семян на масло, если масло почти полностью удалено посредством многократного холодного и горячего прессования и, наконец, посредством экстракции бензином жмыха. Шроты от многих масличных семян (подсолнечного, конопляного, льняного, от пшеничных зародышей, соевых бобов наравне со свекловичным жомом и бардой и т. д. является ценным кормовым средством для скота. Не исключена возможность выделения белков из шротов для обогащения ими хлеба, макарон и др. пищевых и кондитерских изделий. Для корма животных не возможно непосредственное использование шротов от семян непосредственно непригодных в пищу, как, например, от семян клещевины¹⁾, заключающие в себе два ядовитых вещества—рицин и рицинин; первый является токсальбумином, ибо он антигенен, второй является алкалоидом, дериватом пиридина (см. стр. 360). Богатый белками и гемицеллюлозой клещевинный шрот, служащий доселе только в качестве удобрения, мог бы приобрести кормовое значение после разрушения рицина и удаления рицинина, что может быть достигнуто обработкой шрота паром и известковой водой. Аналогичная проблема стоит для шрота из семян люпина и др. растений, а также для семян хлопчатника, содержащих до 60% белков, (т. е. в три раза больше, чем в мясе), но имеющих токсическую примесь в виде госсиполя. В САСШ хлопковая мука обезвреживается от госсиполя и прибавляется к пшеничной. (Д. Вессон).

Госсиполь найден в хлопковой муке Wither и Carruth'ом²⁾.

Из 80 кг муки получается 385 г кристаллического вещества с температурой плавления 188°, имеющего состав $C_{30}H_{28}O_6$, представляющего собою полифенол. Госсиполь дает соединения с анилином; получены также его производные—ангидрогоссиполь, госсиполь-диоксим, ацетилгоссиполь. Строение госсиполя еще не выяснено (Е. Clark)³⁾.

Госсиполь является токсичным (Е. Schwartzen и С. Alsberg)⁴⁾. Он стимулирует выведение кальция из организма и приводит к явлениям рахита⁵⁾.

Проблема кормового применения остатков различных семян, содержащих в себе ядовитые начала, рицинин, лупинин и др. имеет еще два решения: это во-первых, иммунизация животных к ядовитым началам антигенного характера, например, к рикину. во-вторых, селективная культура разновидностей, лишенных ядовитого начала, как это достигнуто за последнее время по отношению к люпину.

В люпине, содержащем свыше 40% белковых веществ, содержится свыше 1,5% особого алкалоида, сообщающего ему горький вкус. Ни одно животное кроме овцы не ест люпина.

В 1930 году немецкому селекционеру Зангебушу (Sangebusch) удалось вырастить сладкий люпин, содержащий лишь 0,032 лупинина. Способ Зангебуша был воспроизведен на селекционных опытных станциях в Детском Селе, в Минске, что позволяет выращивать люпин и на мало урожайных почвах и решает проблему расширения кормовой базы.

После хлопка, среди других кормовых средств касторовый шрот по содержанию белков стоит на первом месте; содержание белков в картофеле в 2,1%; в ржаном хлебе 7,8%; ржаной муке 9,6%; пшеничной муке 10,6%; гречневой крупе 13,3%; овсе 13,4%; горохе 23,3%; фасоли 23,3%; чечевице 25,9%; подсолнечном жмыхе 34,6%; льняном жмыхе 31,0%; в клещевинном шроте свыше 40%.

¹⁾ Analyst 17, 381 (1932).

²⁾ Journ. Agric. Research, 5 261, (1915); 12, 83 (1918).

³⁾ Journ. Biol. Chem. 75, 725 (1927).

⁴⁾ Journ. Pharm. Exp. Ther. 43, 17, 344, 504 (1919).

⁵⁾ W. D. Gallup. Journ. Biol. Chem. 93 381 (1931).

Stephenson. Bacter
H. Dakin, Oxidations
R. Buchanan and
London, 1930
R. Fosse. L'urée. Pari
Warner. The Chemist
O. Warburg. Ueber
Berlin, 1928.
Färth. Lehrbuch der
C. Rose. The Chemist
E. C. Лондон. Объе
H. R. Harrower. Pr
Barger. La thyroxin
France, 1930, 1197.
S. Vincent. Internal
Feldberg und Sch
R. Murlin. Metabolic
P. Hirsch. Die Einwi
A. Kluyver. Chemica
L. Rivers. Filterable
Enderbein. Bacterie
Almquist. Biologisch
F. Löhnis и R. Smi

R. Robinson. The A
L. Smalland и R. L
Reports Suppl. (1931).
E. Wedekind. Die
1901.
I. Schmidt und V.
E. Winterstein и
Gugenheim. Biog
Henry. The Plant A
C Trier. Die Alkaloi
E. Späth Récents s
53—54, 1358 (1933).

Shermann. Chemi
A. Bömer. A. Juk
J. Orr, J. Macleod
A. Woodman. Foo
A. Winton и K. V
I. Grossfeld. An
W. Clayton. Co
1932.

W. Pflücker. All
Foot-investigation B
of meat. Chicago, Baltin
B. S. Bronson. I
K. Родионов
F. Рах и W. Ar
Genussmittel.
E. Marchis. Les
B. Шпарлинск
Handbuch der See
W. Windisch. I
ячения).
F. Flury и H.

Литература.

I. Биодинамические процессы.

- Stephenson. Bacterial metabolism, 1930.
H. Dakin, Oxidations and Reduction in the Animal Body. New-York, 1922.
R. Buchanan and E. Fulmer. Physiology and biochemistry of bacteria, London, 1930.
R. Fosse. L'urée. Paris, 1928.
Warner. The Chemistry of Urea, London, 1923.
O. Warburg. Ueber die katalytischen Wirkungen der lebendigen Substanz, Berlin, 1928.
Färth. Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie, 1928.
C. Rose. The Chemistry of Intermediary Metabolism.
E. C. Лондон. Обмен веществ в животном организме.
H. R. Harrower. Practical endocrinology, 1931.
Barger. La thyroxine et les autres hormones. Conférence. Bull. Soc. chim. France, 1930, 1197.
S. Vincent. Internal Secretion and the Ductless Glands, 1928.
Feldberg und Schief. Histamin, Berlin, 1930.
R. Murlin. Metabolic Action of Insulin.
P. Hirsch. Die Einwirkung von Mikroorganismen auf die Eiweisskörper, 1918.
A. Kluver. Chemical Activities of Microorganisms, 1931.
L. Rivers. Filterable Viruses. 1928.
Enderbein. Bakterien-Cylogenie. 1925.
Almquist. Biologische Forschungen über die Bakterien. 1925.
F. Löhnis и R. Smith. Lifecycles of the Bacteria. Journ. Agric. Res. 6. 1916

II. Алкалоиды.

- R. Robinson. The Alkaloids. An. Rev. Biochem. II. 419. (1933).
L. Smalland и R. Lutz. Chemistry of the Opium Alkaloids. Pub. Health Reports Suppl. (1931).
E. Wedekind. Die heterocyklischen Verbindungen der organischen Chemie. 1901.
I. Schmidt und V. Grafe. Alkaloide. 1920.
E. Winterstein и C. Trier. Die Alkaloide, 1931.
Gugenheim. Biogene Amine.
Henry. The Plant Alkaloids.
C. Trier. Die Alkaloide. Eine Monographie der natürlichen Basen. Berlin, 1931.
E. Späth. Récents synthèses d'alcaloïdes. Conférence. Bull. Soc. chim France 53—54, 1358 (1933).

III. Химия пищевых средств.

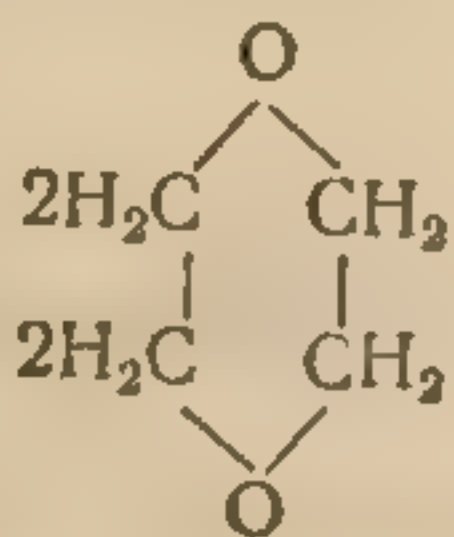
- Shermann. Chemistry of food and nutrition, 1928.
A. Bömer, A. Jukensack и I. Tillmas. Handbuch der Lebensmittelchemie.
J. Orr, J. Macleod и H. Chick. Nutrition Abstracts and Reviews.
A. Woodman. Food Analysis, 1931.
A. Winton и K. Winton. The Structure and Composition on foods, (1932).
I. Grossfeld. Anleitung zur Untersuchung der Lebensmittel, 1927.
W. Clayton. Colloid aspects of food chemistry and technology, London, 1932.
W. Pflücker. Allg. Methoden zur Untersuchung d. Nahrungs und Genussmittl.
Foot-Investigation Board. The post mortem changes of animal tissues, Ripening of meat, Chicago, Baltimore, 1929.
B. S. Bronson. Nutrition and food chemistry, London, 1930.
К Родионов. Колбасное производство.
F. Pax и W. Arndt. Die Rohstoffe des Tierreiches, 22 Lief. Nahrungs und Genussmittel.
E. Marchis. Les Mollusques marines comestibles. Paris, 1930.
В. Шпарлинский. Новые объекты промысла. Моллюски и ракообразные, 132.
Handbuch der Seefischeret Nordeuropas.
W. Windisch. Empirie und Wissenschaft in Brauerei. 1929. (эозинирование ячменя).
F. Flury и H. Zangger. Lehrbuch der Toxikologie. 1928.

СЕДЬМАЯ ГЛАВА.

1. Липиды, их характеристика и классификация.

Липидами называются биоорганические соединения различного состава и строения, объединяемые следующими признаками: во *первых* — нерастворимостью в воде и растворимостью в ряде индифферентных органических растворителей ¹⁾;

Растворителями липидов являются этиловый эфир, петролейный эфир, пентан (т. кип. 35°) бензин, углеводороды нефти, кипящие в пределах от 60° до 80°, бензол, толуол, хлороформ, четыреххлористый углерод (тетра); за последнее время применение нашли этилендихлорид: $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ с т. кип. 83,5°, тетрахлорэтан $\text{Cl}_2\text{CH} \cdot \text{CHCl}_2$, трихлорэтилен $\text{ClCH}=\text{CCl}_2$, получаемые при парофазном крекинге тяжелых нефтяных масел и хлорировании, дихлорэтиловый эфир $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ с т. кип. 178°, изо-пропиловый эфир: $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, т. кип. 67,5°, и даже о-дихлорбензол, кипящий в пределах 160—200°, он не воспламеняется, летит с парами воды и очень сильно растворяет жиры. Нашли применение как растворители жиров также пентахлорэтан (159°), перхлорэтилен (119°), монохлорбензол (232°), дихлорбензол (172°) и диоксан:



(т. кип. 92—164°), гексалин (с т. кип. 160°), гепталин; во *вторых* — липиды характеризуются нахождением в их составе жирной кислоты или жирного алкоголя.

Жирными кислотами ²⁾ называют алифатические одноосновные кислоты, имеющие нормальное строение, предельные или непредельные, летучие или нелетучие, с низким молекулярным весом и линейным расположением цепи углеродных атомов, или с высоким молекулярным весом и спиральной ориентацией цепи углеродных атомов в пространстве. Жирные или восковые алкоголи — это алифатические одноатомные первичные спирты с нормальным строением цепи, по большей части высокомолекулярные.

¹⁾ Н. Wolf. Die Lösungsmittel der Fette, Oele, Wachse und Harze, 1927.

²⁾ Для флотации руд применяют так наз. коллектирующие масла, в состав которых входят жирные кислоты и мыла. Пенообразование наблюдается при применении 50 г масла на 1 т руды. А. Гобэн. Основы флотации.

Липидные вещества
образом:

1. Простые вещества
1. Жировые вещества
2. Восковые вещества
3. Простые эфиры
4. Углеводороды

и высшим жирным

II. Сложные

5. Фосфолипиды
6. Гликозиды
- и аминокислоты

- III. Циклические
7. Содержащие
 8. Содержащие

Жирные кислоты
могут быть весьма
главным образом
дельные, окисленные
таблица дает перечень
класса.

I. Предельные

1. Уксусная $\text{H} \cdot \text{CH}_3$
2. Масляная $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}$
3. Валериановая $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$
4. Капроновая $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{COOH}$
5. Каприновая $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$
6. Каприловая $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$
7. Лауриновая $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{COOH}$

II. Предельные

1. Миристиновая : $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{COOH}$
2. Пальмитиновая : $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{COOH}$
3. Стеариновая : $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{16} \cdot \text{COOH}$
4. Арахидиновая : $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{18} \cdot \text{COOH}$

¹⁾ На поверхности
поверхности в 10—8
поверхности всемирно
продуктов
образования молекул
и присутствия

Липидные вещества можно классифицировать следующим образом:

- I. Простые липиды (не содержат фосфора и азота).
 1. Жировые вещества, или глицериды — это эстеровое сочетание жирных кислот с глицеролом.
 2. Восковые вещества, или церины — это эстеровое сочетание жирных кислот с одноатомным жирным алкоголем.
 3. Простые эфиры из двух жирных алкоголей (церолы).
 4. Углеводороды, соответствующие высшим жирным кислотам и высшим жирным алкоголям.
- II. Сложные липиды (содержат фосфор и азот).
 5. Фосфолипиды и аминолипиды, состоящие из жирных кислот, глицерола, фосфорной кислоты и аминоалкоголя (лецитины, кефалины).
 6. Глюкозидолипиды, состоящие из жирных кислот, глюкоза и аминоалкоголя. Цереброзиды. Керазин.
- III. Циклические липиды.
 7. Содержащие циклическую кислоту (гаульмугровая кислота).
 8. Содержащие циклический алкоголь (стеролы).

Жирные кислоты.

Жирные кислоты, входящие в состав натуральных липидов, могут быть весьма разнообразны¹⁾. Их можно классифицировать главным образом на летучие и нелетучие, предельные и непредельные, оксикислоты, дикарбоновые кислоты. Следующая таблица дает перечисление гомологов жирных кислот каждого класса.

I. Предельные летучие жирные кислоты $C_nH_{2n}O_2$.

	Число углеродов.
1. Уксусная $H \cdot CH_2 \cdot COOH$: ■ мажаровом масле	C^2
2. Масляная $CH_3 \cdot (CH_2)_1 \cdot COOH$: в коровьем масле	C^4
3. Валериановая $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot COOH$: ■ ворвани дельфина	C^5
4. Капроновая $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$: в коровьем, кокосовом, пальмовом жирах	C^6
5. Каприновая $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot COOH$: в коровьем, кокосовом жирах	C^8
6. Каприловая $CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH$: в коровьем, ульмовом жирах	C^{10}
7. Лауриновая $CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot COOH$: в кокосовом, пальмовом, лавровом маслах	C^{12}

II. Предельные нелетучие с водяным паром кислоты.

8. Миристиновая : ■ кокосовом, мускатном масле	C^{14}
9. Пальмитиновая : во многих жирах и восках	C^{16}
10. Датуриновая : в свином жире и растительных маслах	C^{17}
11. Стеариновая : во многих жирах	C^{18}
12. Арахидовая : в репном масле и др.	C^{20}

¹⁾ На поверхности природных вод находятся жирные пленки в виде слоя мощностью в 10^{-8} см; эти пленки состоят из жирных кислот и их солей. Поверхность всемирного океана покрыта подобной постоянно-существующей пленкой продуктов океанической жизни.

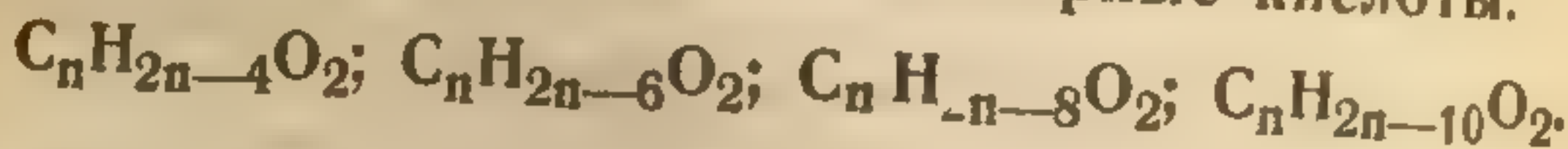
Образование морской пены тесно связано с пленками поверхностного натяжения и присутствием солей жирных кислот (мыл).

13. Бехеновая : ■ бехеновом масле
14. Лигноцериновая : ■ земляном орехе
15. Неоцеротиновая : ■ пчелином воске
16. Церотиновая : в пчелином воске, шерстном жире
17. Карбоцериновая : в монтановом или горном воске
18. Монтановая : тоже
19. Мирициновая : ■ кернаубовом воске
20. Мелиссиновая : в пчелином воске

IIIa. Непредельные жирные кислоты $C_nH_{2n-2}O_2$ ¹⁾

- | | |
|---|------------------|
| 1. 8.1. деценовая $C_{16}H_{30}O_2$: в коровьем масле | ΔC ₁₆ |
| 2. Додеценовая $C_{12}H_{22}O_2$: тоже | ΔC ₁₂ |
| 3. Тетрадеценовая $C_{14}H_{26}O_2$: тоже, ■ ворвани дельфина | ΔC ₁₄ |
| 4. Гексадеценовая $C_{16}H_{30}O_2$: тоже | ΔC ₁₆ |
| 5. Зоомариновая $C_{16}H_{30}O_2$: печеночное масло | ΔC ₁₆ |
| 6. Октадеценовая (олеиновая) $C_{18}H_{34}O_2$: ■ большинстве жиров | ΔC ₁₈ |
| 7. Гадолеиновая $C_{18}H_{34}O_2$: в ворвани кита, ■ жире сельди, в сурепном масле | ΔC ₁₈ |
| 8. Эруковая $C_{22}H_{42}O_2$: в ворвани кита, в жире сельди, ■ сурепном масле | ΔC ₂₂ |

IIIb. Высоко-непредельные жирные кислоты.



- | | |
|--|-----------------------------------|
| 9. Линолевая $C_{18}H_{32}O_2$: в льняном, миковом, конопляном маслах | Число углеродов ΔΔC ₁₈ |
| 10. α-линоленовая $C_{18}H_{30}O_2$: ■ высушающих маслах | ΔΔΔC ₁₈ |
| 11. γ-линоленовая $C_{18}H_{30}O_2$: тоже | ΔΔΔC ₁₈ |
| 12. Экориновая $C_{18}H_{30}O_2$: в ворвани | ΔΔΔC ₁₈ |
| 13. Терапиновая $C_{18}H_{30}O_2$: ■ печеночном масле | ΔΔΔΔC ₁₈ |
| 14. Клупанодоновая $C_{22}H_{34}O_2$: в жирах морских животных | ΔΔΔΔΔC ₂₂ |

IV. Жирные оксикислоты.

- | | |
|---|-----------------------------------|
| 1. Сабининовая $C_{12}H_{23}(OH)O_2$: в кониферилловом воске | (OH)C ₁₂ |
| 2. Юнипериновая $C_{17}H_{31}(OH)O_2$: тоже | (OH)C ₁₇ |
| 3. Рицинолевая $C_{18}H_{33}(OH)O_2$: в касторовом масле | Δ(OH)C ₁₈ |
| 4. Диоксистеариновая $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$: тоже | (OH) ₂ C ₁₈ |
| 5. Алейритиновая $C_{16}H_{30}(OH)_2O_2$: ■ шеллаке | (OH) ₂ C ₁₆ |

V Жирные дикарбоновые кислоты.

- | | |
|--|-----------------------|
| 1. $C_{14}H_{28}(COOH)_2$: в кониферилловом воске | (COOH)C ₁₆ |
| 2. $C_{17}H_{34}(COOH)_2$: в японском воске | (COOH)C ₁₉ |
| 3. $C_{18}H_{36}(COOH)_2$: тоже | (COOH)C ₂₀ |
| 4. $C_{19}H_{38}(COOH)_2$: тоже | (COOH)C ₂₁ |

VI. Циклические жирные кислоты.

1. Гаульмугровая кислота $C_{18}H_{32}O_2$ (12-пентендодекаметиленкарбоновая):
2. Коуепиновая кислота $C_{17}H_{29}O_2$

¹⁾ Знак Δ показывает наличие двойной связи.

Анти-Гаульмугровая кислота
растения Tagaktopos
на 4 атома водорода
и Cornell она имеет цинк

В масле Нудосагрус
гаульмугровой кислоты
имеющую на 4 водорода

Эти циклопентенил
бактерицидным действо
Adams¹⁾. Подобное же
и циклопентильные пр
окислении испытывает

Гаульмугровая кислота
той — $CH_2 \cdot N \cdot (C_2H_5)_2$
является еще в больш
um tergae.

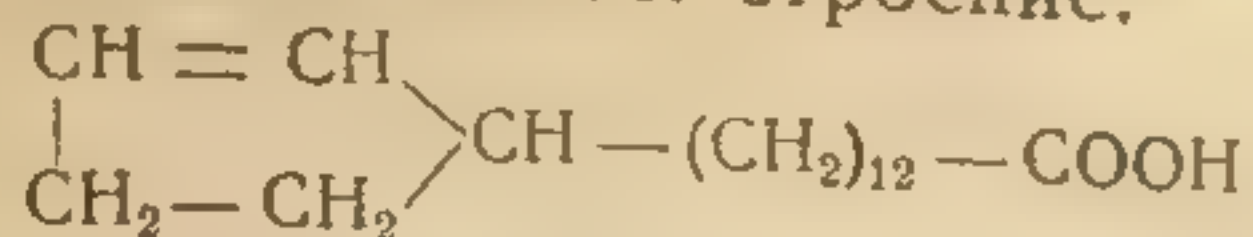
ω-циклогексилалкил
Коуепиновая кислота
стеариновых кислот α и β,
по своему строению
производным²⁾.

Жирные или воско
х липидов, соответс
C₁₂. Они все име
дельными или непре

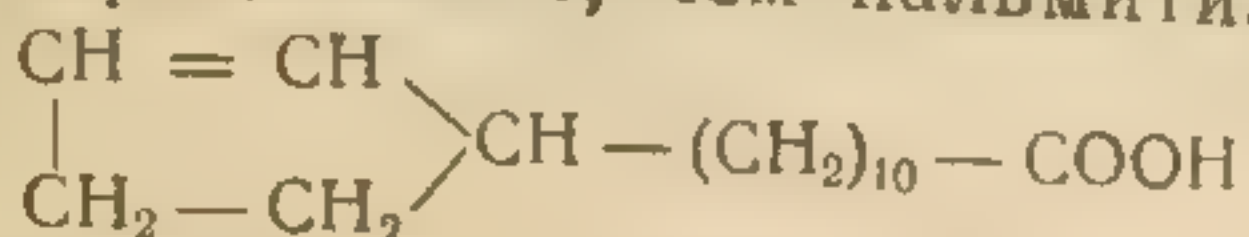
¹⁾ Journ. Chem. Soc.
Amer. Chem. Soc. 47, 27
1928; C. 1926 11 883
²⁾ G. Coleman и
³⁾ Rossmann, Re
Steger, Chem. Zentrall
25

Антилепрозные вещества.

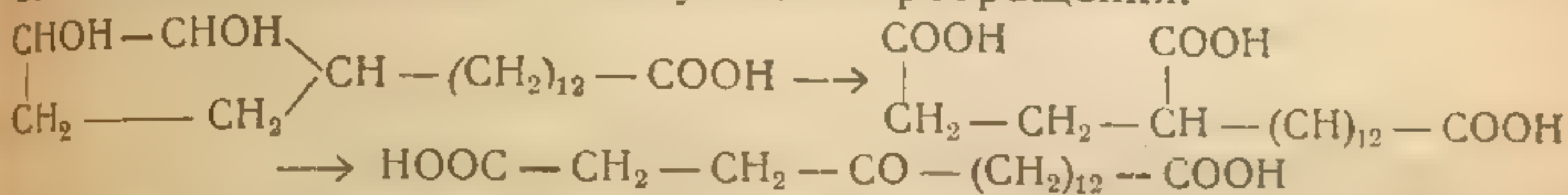
Гаульмугровая кислота найдена в масле семян индийского растения *Taraktogenos Kurzii* в виде триглицерида. Она имеет на 4 атома водорода менее, чем стеариновая. Согласно Power и Cornell она имеет циклическое строение.



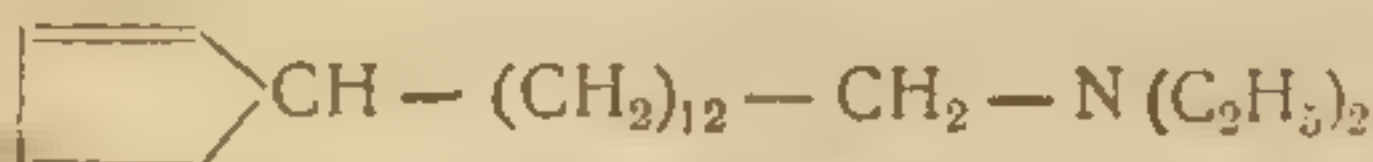
В масле *Hydnocarpus* Power и Barrowcliff обнаружили гомолог гаульмугровой кислоты — гиднокарповую кислоту $\text{C}_{16} \text{H}_{28} \text{O}_2$, имеющую на 4 водорода менее, чем пальмитиновая кислота.



Эти циклопентенильные кислоты обладают специфическим бактерицидным действием на *Mycobacterium leprae* (Shriner и Adams)¹⁾. Подобное же действие обнаруживают циклогексильные и циклопентильные производные. Гаульмугровая кислота при окислении испытывает следующие превращения:

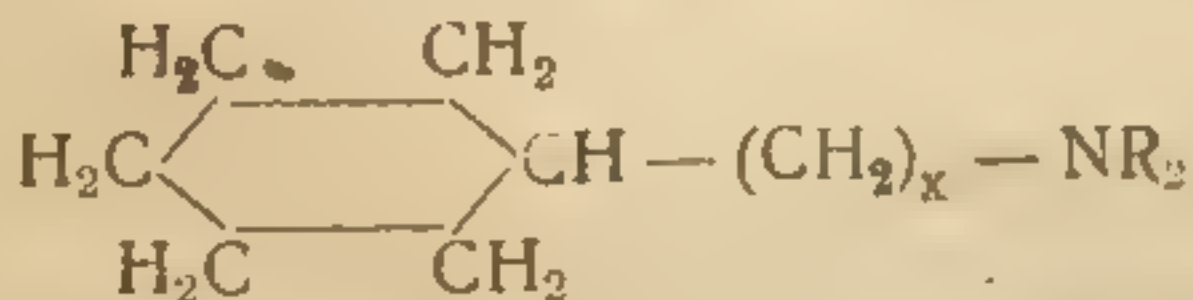


Гаульмугровая кислота, в которой карбоксил замещен группой $-\text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2$



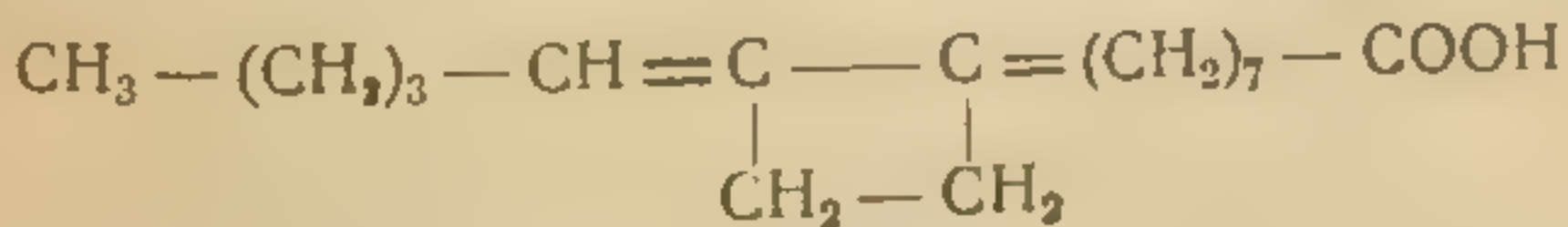
является еще в большей степени бактерицидной для *Mycobacterium leprae*.

ω -циклогексилалкиламины также обладают бактерицидностью²⁾



Коупиновая кислота представляет собою геометрический стереомер элеостеариновых кислот α и β , имеющих еще 3 изомера.

По своему строению коупиновая кислота является циклобутановым производным³⁾.



Жирные спирты.

Жирные или восковые алкоголи, входящие в состав натуральных липидов, соответствуют высшим жирным кислотам, начиная от C_{12} . Они все имеют нормальное строение, могут быть предельными или непредельными, одноатомными или многоатомными.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 85, 838 (1904); Journ. Chem. Soc. 91, 557, (1907); Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 2727 (1925); 48, 1080, 244, 1026 49, 2934 (1927); 50, 1475, (1928); C. 1926 11 883

²⁾ G. Coleman и R. Adams. Journ. Am. Chem. Soc. 54, 1982 (1932).

³⁾ Rossmann. Rec. Trav. chim., Pays Bas 51, 248 (1932); Van Loon и Steger. Chem. Zentralbl. 1931, II, 1844.

I. Одноатомные предельные жирные спирты.

1. Додеканол : $C_{12}H_{26}O$, или $CH_3 - (CH_2)_{10} - CH_2OH$ ■ воске из *Sassafras*.
2. Цетиловый : $C_{16}H_{34}O$, или $CH_3 - (CH_2)_{14} - CH_2OH$ в китовой ворвани.
3. Октадециловый : $C_{18}H_{38}O$, или $CH_3 - (CH_2)_{16} - CH_2OH$ в ворвани, в крете смазочной железой птиц.
4. Арахисовый : $C_{20}H_{42}O$, или $CH_3 - (CH_2)_{18} - CH_2OH$ в жире дермидальной овариальной кисты.
5. Карнаубовый : $C_{24}H_{50}O$, или $CH_3 - (CH_2)_{22} - CH_2OH$ в ланолине и в пчелином воске.
6. Неоцериловый : $C_{25}H_{52}O$, или $CH_3 - (CH_2)_{23} - CH_2OH$ в пчелином воске.
7. Цериловый : $C_{26}H_{54}O$, или $CH_3 - (CH_2)_{24} - CH_2OH$ в шерстяном жире.
8. Алкоголь : $C_{27}H_{56}O$, или $CH_3 - (CH_2)_{25} - CH_2OH$ тоже.
9. Монтановый : $C_{29}H_{60}O$, или $CH_3 - (CH_2)_{27} - CH_2OH$ в пчелином воске.
10. Миришиловый : $C_{30}H_{62}O$, или $CH_3 - (CH_2)_{28} - CH_2OH$ в карнаубовом воске.
11. Мелиссилловый : $C_{31}H_{64}O$, или $CH_3 - (CH_2)_{29} - CH_2OH$ в пчелином воске.

II. Одноатомные непредельные жирные спирты.

1. Миристолеиновый : $C_{14}H_{28}O$, или $CH_3 - (CH_2)_5 - CH = CH - (CH_2)_5 - CH_2OH$
 2. Пальмитолеиновый : $C_{16}H_{32}O$, или $CH_3 - (CH_2)_6 - CH = CH - (CH_2)_6 - CH_2OH$
 3. Стеаролеиновый : $C_{18}H_{36}O$, или $CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - CH_2OH$
 4. $C_{15}H_{28}O$, или $CH_3 - (CH_2)_6 - CH = CH - (CH_2)_5 - CH_2OH$
 5. $C_{19}H_{36}O$, или $CH_3 - (CH_2)_8 - CH = CH - (CH_2)_7 - CH_2OH$
 6. $C_{29}H_{56}O$, или $CH_3 - (CH_2)_{15} - CH = CH - (CH_2)_{12} - CH_2OH$
 7. Фитол : $C_{20}H_{40}O$ в хлорофиле (см. стр. 290).
- в ворвани и печеночном масле.
- в воске туберкулезных бацилл¹⁾

III. Многоатомные предельные жирные спирты.

1. Кокцеринный : $C_{30}H_{62}O_2$, или $HO \cdot CH_2 - (CH_2)_{28} - CH_2OH$ в воске кошения и в воске пчелиных волосков.
2. Аскаринный : $C_{33}H_{68}O_4$, или $HO \cdot CH_2 - (CH_2)_{29} - (CHON)_2 - CH_2OH$ ■ жире аскариды.

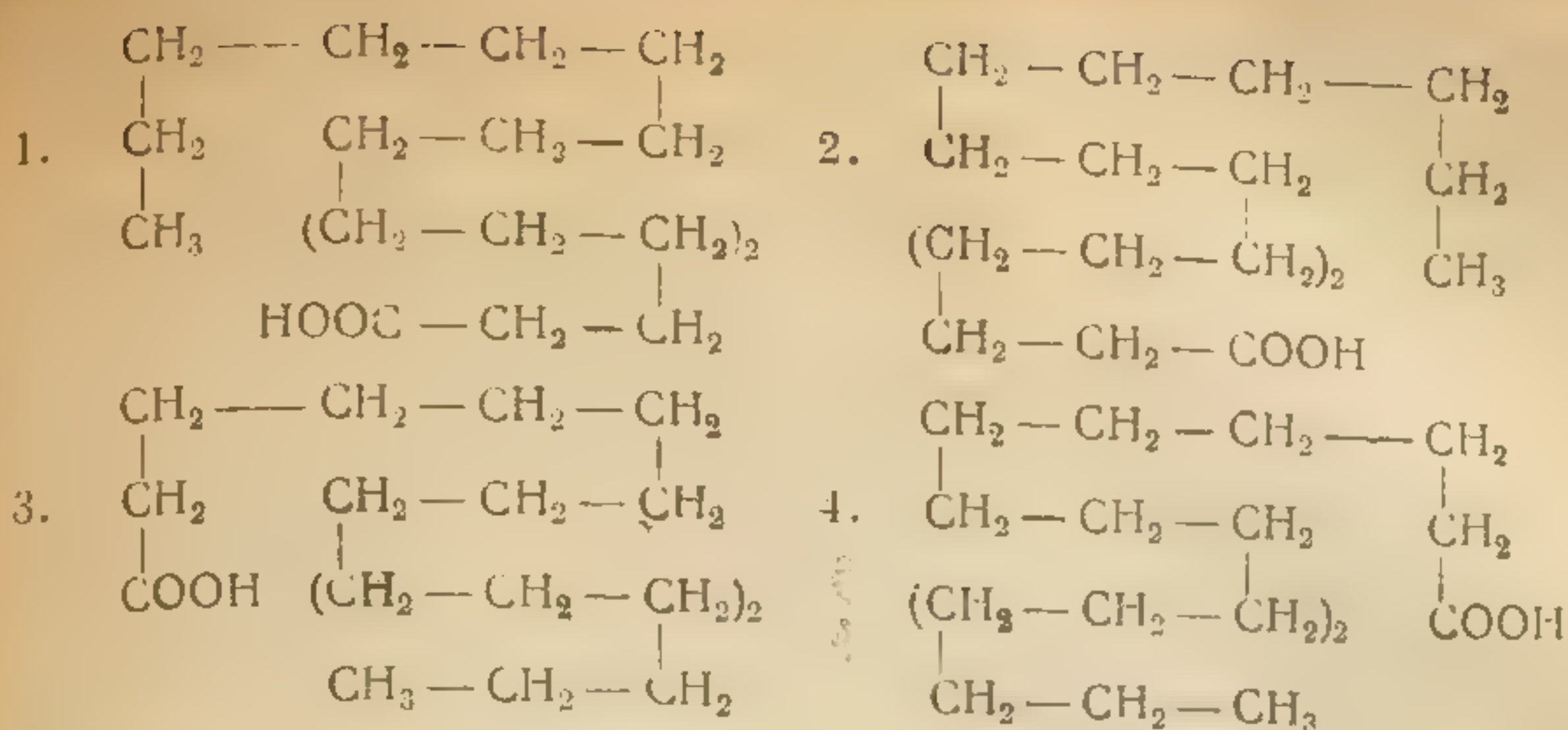
IV. Циклические спирты или стеролы.

1. Зоостеролы (холестерол, бомбицестерол, клеонастерол и др.) ■ животных жирах, ■ хризалидах, ■ губках.
2. Фитостеролы (ситостерол, стигматостерол, эргостерол) в растительных жирах, ■ масле калабарского боба, грибов, спорыньи).
3. Оксистерол в крови.

2. Предельные жирные кислоты.

Нормальная цепь жирных кислот и жирных спиртов не имеет линейного распределения углеродных атомов, а последние расположены спирально. Таким образом объясняется возможность ряда стереоизомеров, фактически наблюдаемых, например, среди бромидов²⁾. Четыре изомерные формы стеариновой кислоты: *cis-cis*, *trans-trans*, *cis-trans* и *trans-cis* могут быть изображены следующим образом:

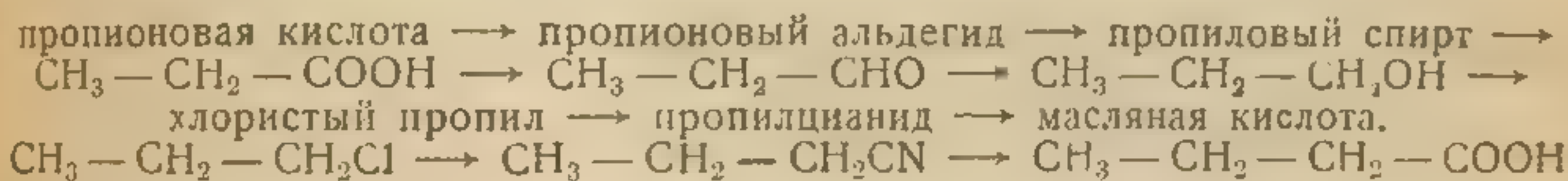
¹⁾ Ацетоновая вытяжка из жира туберкулезных бацилл содержит салициловую фенилуксусную кислоты. N. Stendal. *Comp. rend. Ac. Sc.* 198, 400 (1934).
²⁾ N. Schulze и M. Becher. *Biochem. Zeit.* 265, 253 (1933).



Возможны и иные формы распределения атомов углерода в пространстве. В виду этого строение жировых веществ представляется структурно гораздо более сложным, чем это соответствует обычным представлениям.

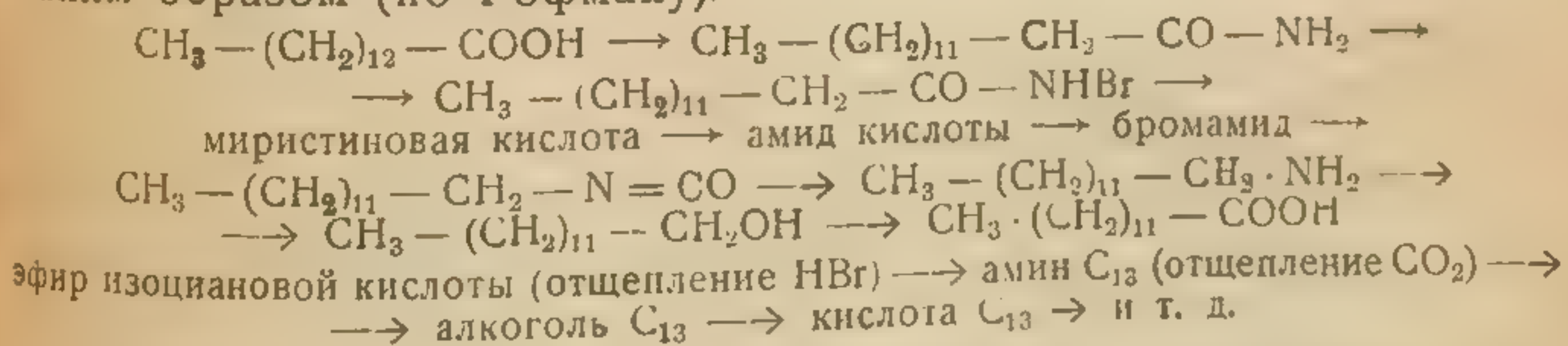
Доказательство нормального строения жирных кислот и жирных алкогидей может быть получено двумя путями: либо восходящим построением высших гомологов из низших, нормальное строение которых не подлежит сомнению, либо переходом от высших гомологов к низшим.

В первом случае ход синтеза будет следующий: исходя, например, от пропионовой кислоты (по Франкланду и Кольбе):



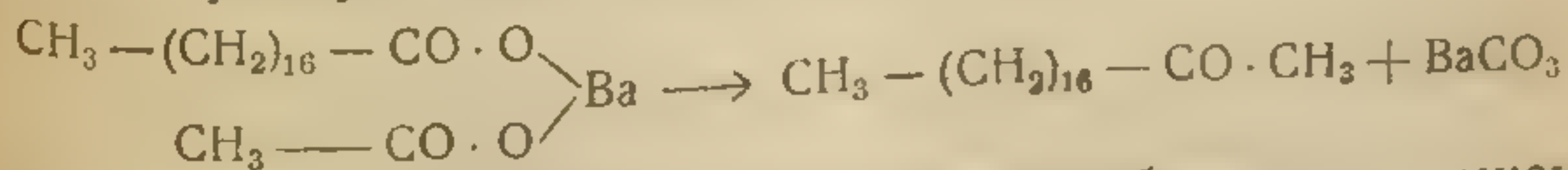
Масляная кислота может быть аналогичным образом переведена в валериановую кислоту, и т. д.

Во втором случае от высшего гомолога к низшему, например, от миристиновой к лауриновой кислоте, можно перейти таким образом (по Гофману):



Повторяя этот процесс с кислотой C_{13} , переходим к кислоте C_{12} .

Наконец, нормальное строение высшей жирной кислоты, например, стеариновой можно установить деградацией гомологического ряда по Крафту, превращая смесь стеариновой и уксусной кислот в бариевую соль и подвергая ее сухой перегонке:



При окислении стеарилметилкетона образуется уксусная кислота и $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{15} - \text{COOH}$ (маргариновая). Последняя таким же путем деградируется в пальмитиновую кислоту и т. д.

$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_2\text{I} + \text{CH}_2-\text{CO} \cdot \text{CH}_3 \rightarrow \text{HJ} + \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_2-\underset{\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CO} \cdot \text{CH}_3$$

$$\rightarrow \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} + \underset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$$

От гептиловой кислоты можно перейти к

В составе жиров мы встречаем почти исключительно четные жирные кислоты, а в составе восков—нечетные жирные кислоты и нечетные жирные спирты.

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \rightarrow$
 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\beta}{\text{CO}}-\overset{\alpha}{\text{CH}_2}-\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{CH}_3-\text{COOH}$
 В конечном счете, этого 2

В системе жирных кислот, находящихся в организме, наблюдаются кроме гомологического ряда еще другие ряды, биодинамически осуществляемые в процессах превращения жировых веществ — это ряды гидрогенизационного насыщения, или ряды предельности. Наиболее отчетливо выявлен ряд C^{18} , имеющий следующих представителей ¹⁾:

1. $C_{18}H_{36}O$

1. $C_{18}H_{36}O_2$ стеариновая $\Delta^{9/10}$ $CH_3-(CH_2)_7-CH_2-CH_2-(CH_2)_7-COOH$
2. $C_{18}H_{34}O_2$ олеиновая $2\Delta^{7/8, 11/12}$ $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
3. $C_{18}H_{32}O_2$ линолевая $3\Delta^{7/8, 9/10, 11/12}$ $CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-(CH_2)_5-COOH$
4. $C_{18}H_{30}O_2$ линоленовая $\Delta^{6/7, 8/9, 10/11, 12/13}$ $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_5-COOH$
5. $C_{18}H_{28}O_2$ терапиновая $\Delta^{7/8}$ и $(OH)^{11}$ $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_2-CH=CH-(CH_2)_5-COOH$
6. $C_{18}H_{34}O_2$ рицинолевая $\Delta^{7/8}$ и $(OH)^{11}$ $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_2-CH=CH-(CH_2)_5-COOH$

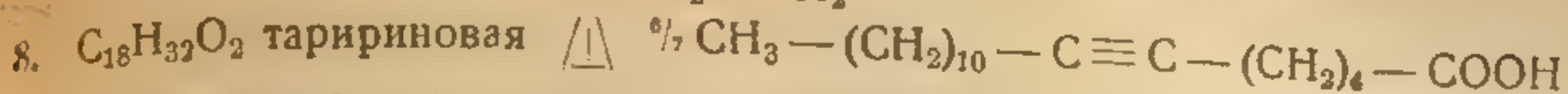
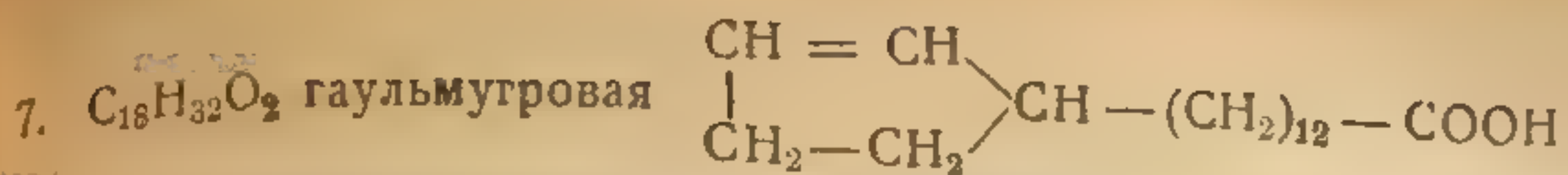
¹⁾ Знак Δ показывает наличие двойной связи, а дробь — место ее положения в цепи; знак Δ/Δ отмечает тройную связь.

3. Непр

$$\text{CH}_3 -$$

Hood

1) Самовозгорание
соединений в скоплении
ратура может достигать
turforsch. Ges. Zürich, 67
2) Реактивом на Δ я
S. Sabetay, Comp. p.



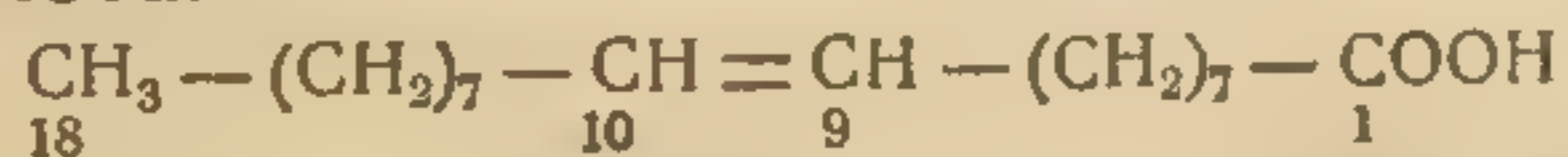
Гаульмугровая кислота повидимому возникла из алифатической кислоты:

$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_{12} - \text{COOH}$ с положением $\Delta^{17/18}$, так как пентеновое кольцо в гаульмугровой находится в положении 13 или ω .

3. Непредельные жирные кислоты.

Непредельные жирные кислоты играют исключительно большую роль в биодинамических процессах, как рецепторы и передатчики кислорода и других химических элементов и атомных группировок, сообщая живому веществу состояние ненасыщенности, и также делая его крайне лабильным¹⁾. Наличие непредельных связей обнаруживается качественно по быстрому обесцвечиванию слабых растворов перманганата, брома или иода; посредством учета поглощения количества брома или иода устанавливается число непредельных связей (количество Δ)²⁾. Для выяснения положения непредельных связей в алифатической цепи жирной кислоты необходимо исследование продуктов окисления и расщепления непредельной кислоты; для этой цели применяются два способа: 1) превращение непредельной кислоты в кетокислоту, оксимирование, расщепление оксимов и исследование образовавшихся кислот; 2) окисление непредельной кислоты озоном (озонолиз) и исследование образовавшихся кислот. При помощи этих способов установлено строение следующих кислот:

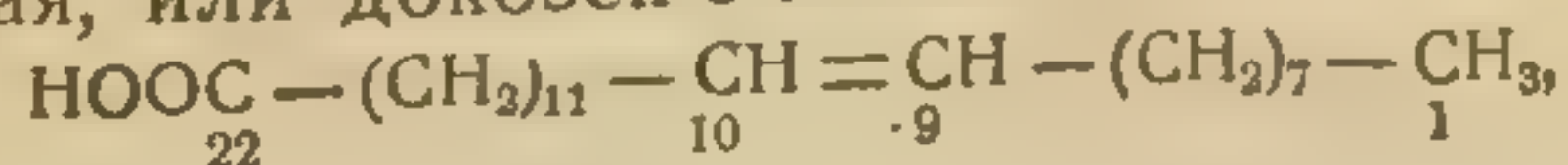
1. Олеиновая или октадецен-9-кислота-1, или $\Delta^9/_{10}$ октадеценовая кислота.



Элаидиновая кислота является изомером олеиновой кислоты; так же, как и изоолеиновая, она получается, действием азотистой кислоты на олеиновую кислоту. Все жидкие жиры, содержащие олеиновую кислоту, превращаются в твердый элаидин-глицерид при действии азотистой кислоты. Высыхающие масла не содержат олеиновой кислоты и не дают элаидина.

Элаидиновая кислота при окислении распадается, однако не дает себациновой кислоты, которая получается при окислении олеиновой кислоты.

2. Эруковая, или докозен-9-кислота-22

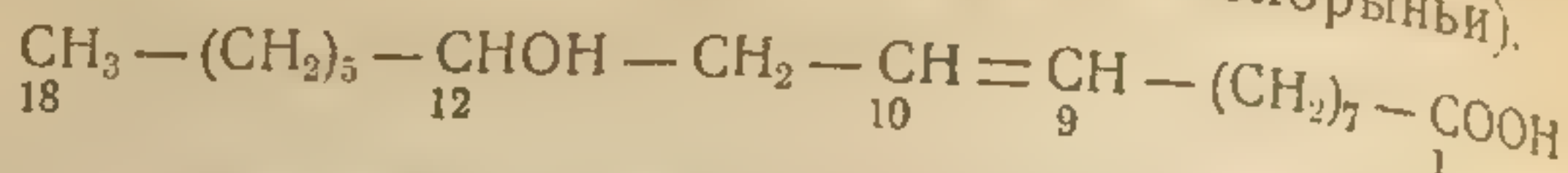


¹⁾ Самовозгорание сена происходит вследствие окисления непредельных соединений в скоплениях отмерших растительных организмов, при чем температура может достигать 300° Schwarz и Lauper. Vierteljahresschr. d. Naturforsch. Ges. Zürich, 67 268 (1922).

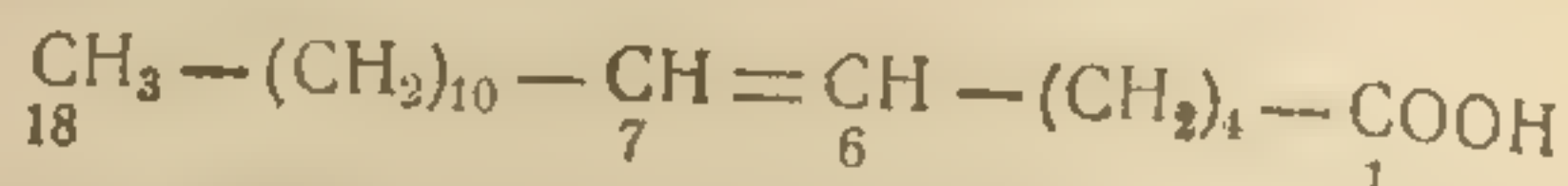
²⁾ Реактивом на Δ является Sb Cl_3 дающий желтое или бурое окрашивание. S. Sabetay. Comp. rend. Ac. Sc. 197, 557 (199).

или $\Delta^9/_{10}$ докозеновая кислота. При нагревании с водой в присутствии 0,75% серы при 180° (3 часа) эруковая кислота изомеризуется в брассидиновую.

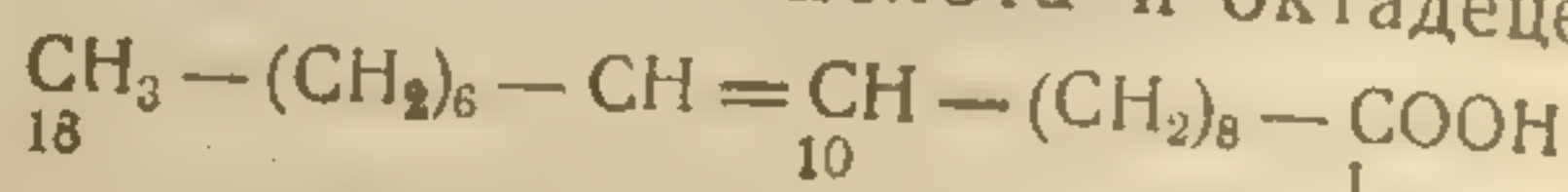
3. Рицинолевая, или октадецен-9-ол-12-кислота-1 (идентична с оксиолеиновой кислотой из масла спорыньи).



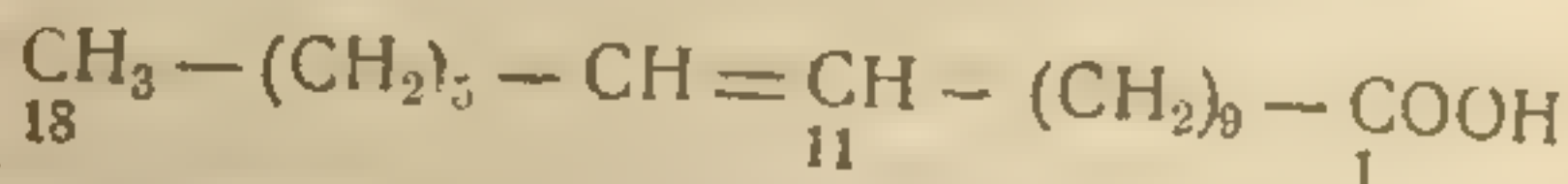
4. Петроселиновая, или октадецен-6-кислота-1, или Δ^6 -октадеценовая кислота.



5. Изоолеиновые кислоты, образующиеся из олеиновой при гидрировании—это октадецен-10-кислота-и октадецен-11-кислота.

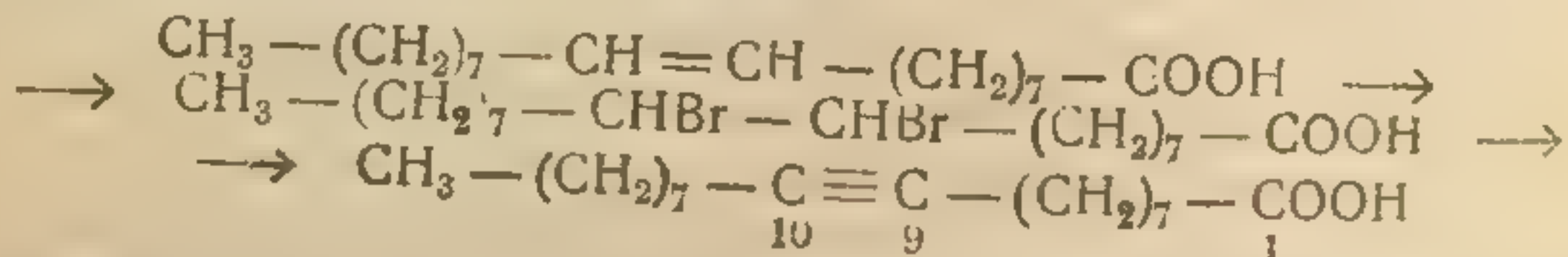


и

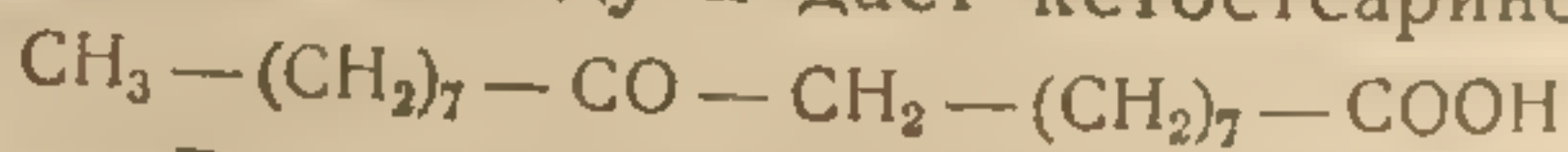


Перемещение связей с положения Δ^9 в Δ^{10} и Δ^{11} сопровождается отверждением олеиновой кислоты. Положение Δ в олеиновой кислоте можно определить следующим образом:

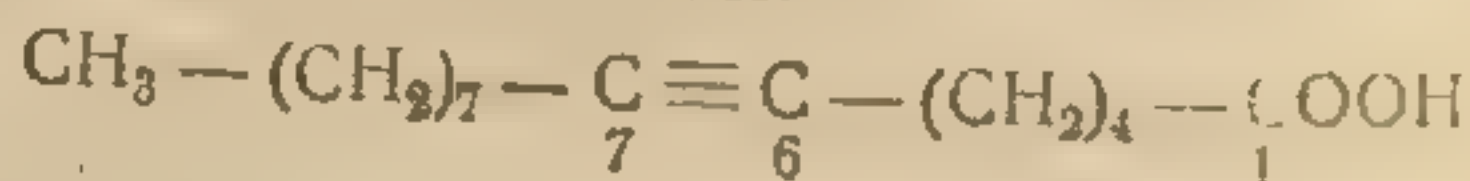
Олеиновая кислота, присоединяя два атома брома, дает два стереоизомера дибромстеариновой кислоты. При действии на них спиртовой щелочи происходит отщепление двух HBr, и образуется стеароловая кислота:



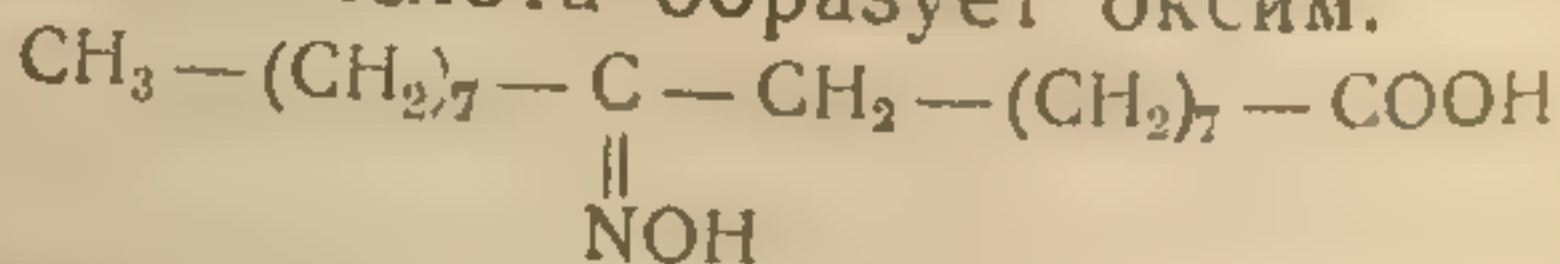
Стеароловая кислота при нагревании с крепкой серной кислотой присоединяет воду и дает кетостеариновую кислоту:



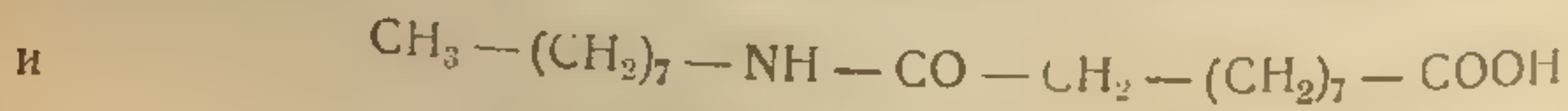
В жире плодов *Pieganpia* найден изомер стеароловой кислоты, названный таририновой кислотой:



Кетостеариновая кислота образует оксим:



который испытывает Бекмановское перемещение и дает два продукта:



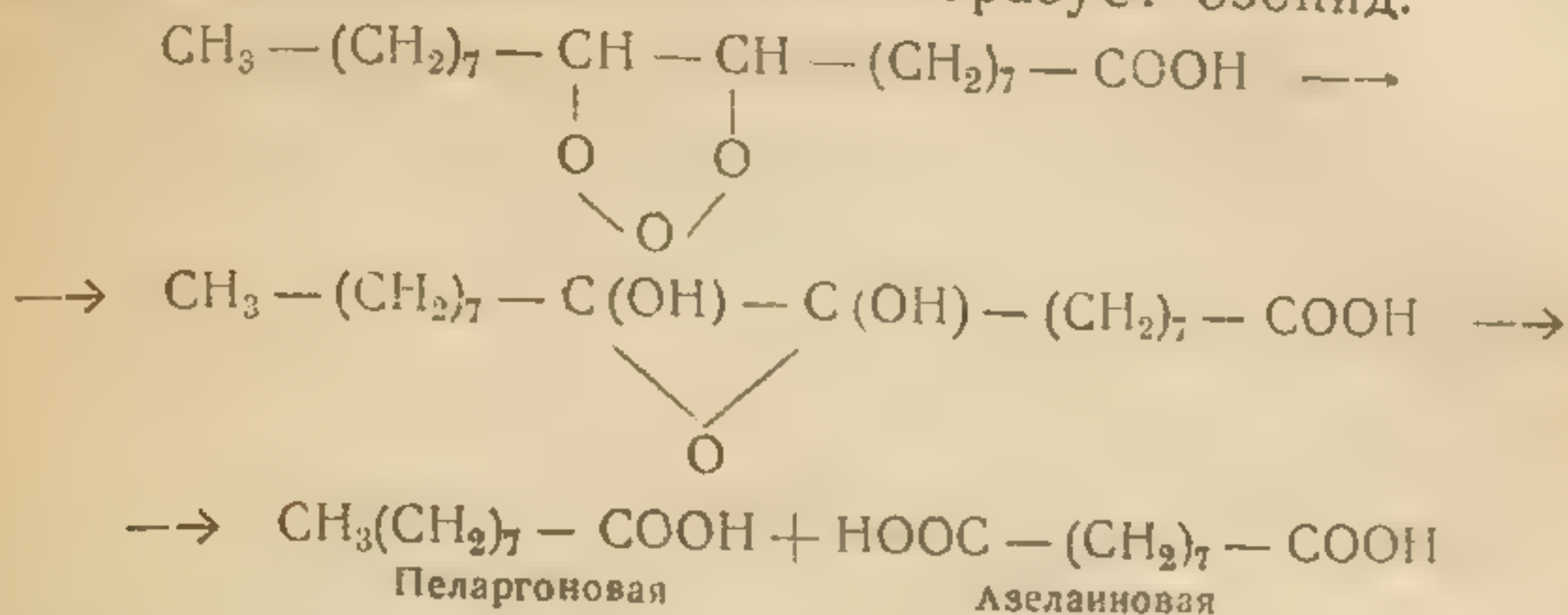
и



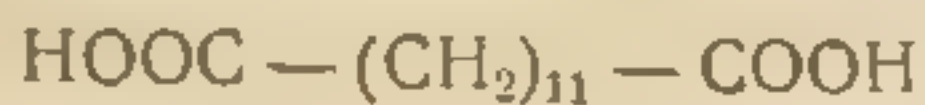
При расщеплении первого из них возникают: октиламин $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{CH}_2\text{NH}_2$ и себадиновая кислота: $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_8 - \text{COOH}$. При расщеплении второго образуется пеларгоновая кислота: $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$ и ω -аминокислота: $\text{H}_2\text{N} - \underset{9}{\text{CH}_2} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$ (9-аминонониловая).

Эруковая кислота при аналогичном расщеплении дает с одной стороны, октиламин и двуосновную кислоту: $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_{11} - \text{COOH}$, с другой стороны 11-аминоундециловую кислоту и пеларгоновую кислоту.

Другим способом определения положения непредельной связи в жирных кислотах является расщепление их озонном по месту двойной связи. Олеиновая кислота образует озонид:



Эруковая кислота раскалывается на пеларгоновую и брасиловую:

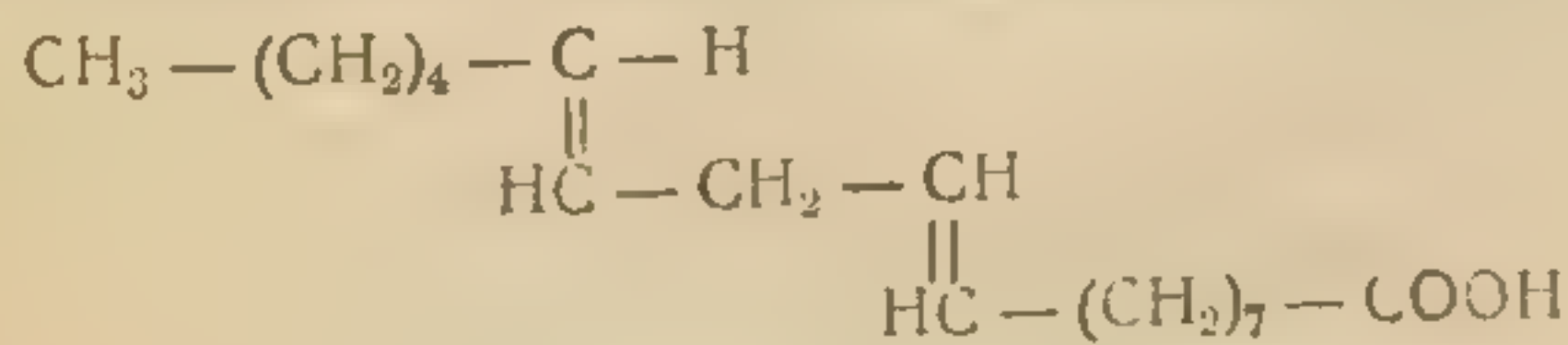


Петроселиновая кислота дает лауриновую $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH}$ и адипиновую $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$.

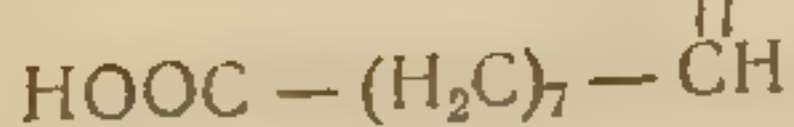
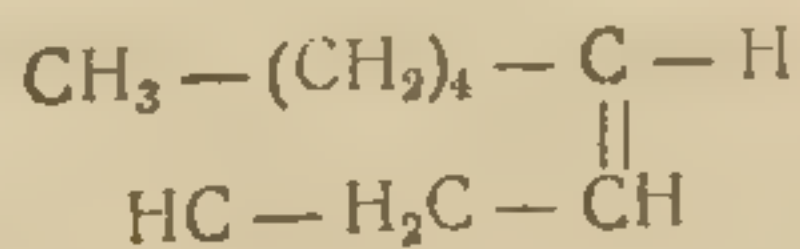
Такое же окислительное расщепление имеет место под влиянием азотной кислоты. Перманганат калия действует не столь глубоко, преобразуя непредельные кислоты в диоксикислоты, например, олеиновую кислоту в диоксистеариновую с положением гидроксильных групп на месте двойной связи, т. е. с положением 9 и 10.

Жирные кислоты, обладающие двумя непредельными связями, не поддаются разъяснению положения связей по приведенным выше способам, и их строение в этом смысле еще не вполне достоверно, тем более, что при действии химических реагентов нередко возможны перемещения двойных связей в алифатической цепи.

Линолевые кислоты α и β образуют с бромом две изомерные тетрабромстеариновые кислоты (с т. пл. 114° и 58°), а при окислении две изомерные тетраоксистеариновые (с т. пл. 173° и 169°). Повидимому, мы здесь имеем случай cis-trans изомерии.



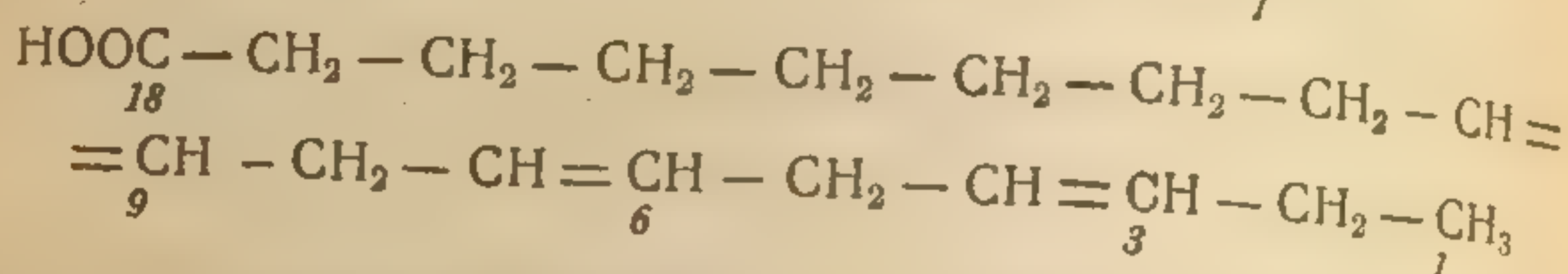
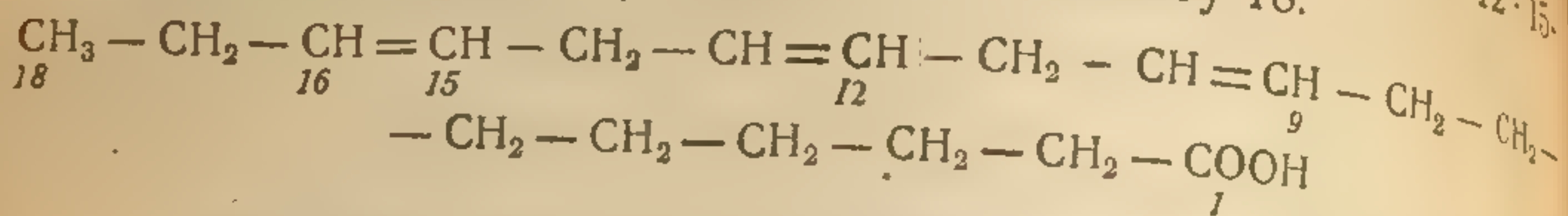
и



Кислоты линоленового типа дают гексабромстеариновые и гексаоксистеариновые кислоты.

Тогда как α -линоленовая кислота образует твердый гексабромид (с т. пл. 179°) и непрочный озонид, расщепляющийся на пропионовый альдегид, малоновую кислоту, азелаиновую кислоту

■ малоновый и азелаиновый альдегиды; β -линоленовая кислота дает жидкий гексабромид и более прочный озонид. Кроме того обнаружена γ -линоленовая кислота, имеющая гексабромид с т. пл. 196. Линоленовая кислота имеет много рацемических форм гекса-бромстеариновой кислоты (по теории не менее 32). По строению она представляет собою либо октадекатриен-9 · 12 · 15-кислоту-1, либо октадекатриен-3 · 6 · 9-кислоту-18.



При окислении кислородом при 100° в состоянии распыления олеиновая кислота не изменяется, а линоленовая превращается в CO_2 (способ Coffey)¹).

Следующая таблица приводит показатели для различения оксикислот, образовавшихся из непредельных кислот при окислении их перманганатом калия (по Зайцеву и Гацура).

ТАБЛИЦА 40
Свойства оксикислот.

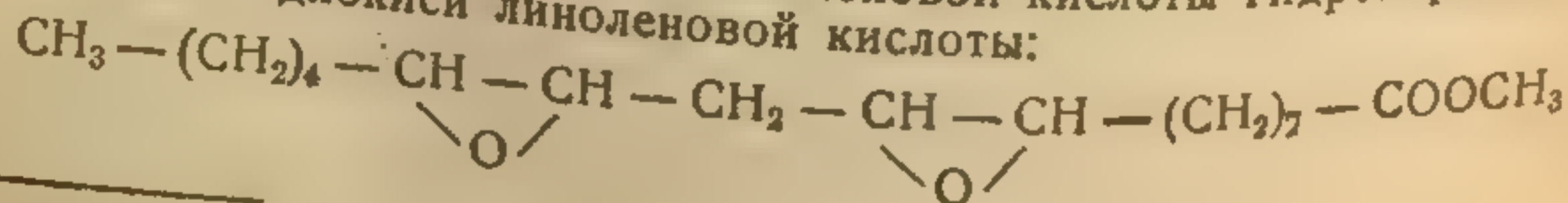
	Олеиновая	Линолевая	α -линоленовая	β -линоленовая
Оксикислоты	Диоксистеариновая	Сативиновая	Линузиновая	Изолинузиновая
Т. пл.	137°	173°	205°	175°
Число оксигрупп	2	4	6	6
Растворимость в воде	Нер. ■ гор.	Труднораст. в гор.	Раств. в гор.	Раств. в гор.
Растворимость в спирте	Раств. в хол.	Раств. в гор.	Тр. раств. ■ гор.	Раств. в хол.
Растворимость в эфире	Тр. раств.	Нераств.	Нераств.	Нераств.
Растворимость Ва-солей в воде	Нер. в гор.	Нер. ■ гор.	Раств. в хол.	Раств. ■ гор.

В жире сардин Фаринон нашел триэкорин, глицерид экориновой кислоты изомерной линоленовой $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$; он не дает гексаоксистеариновой кислоты при окислении перманганатом; эта кислота имеет, повидимому, разветвленную углеродную цепь.

Клупанодоновая кислота имеет иодное число 384, 4. Tsujimoto разработал способ изолирования ее, основанный на растворимости литиевой соли в ацетоне.

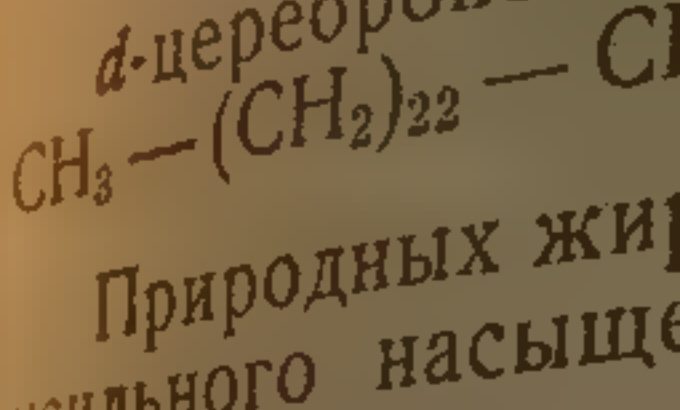
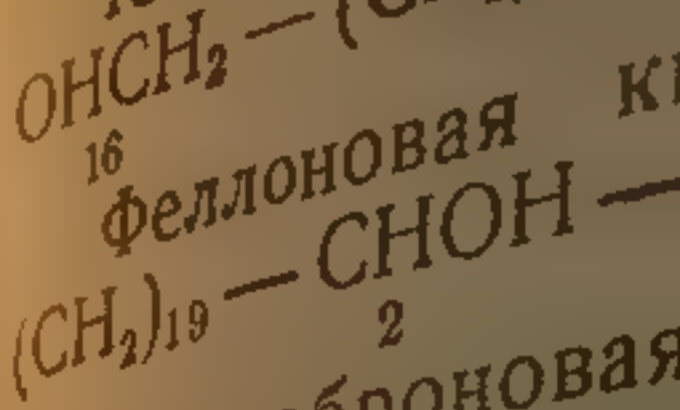
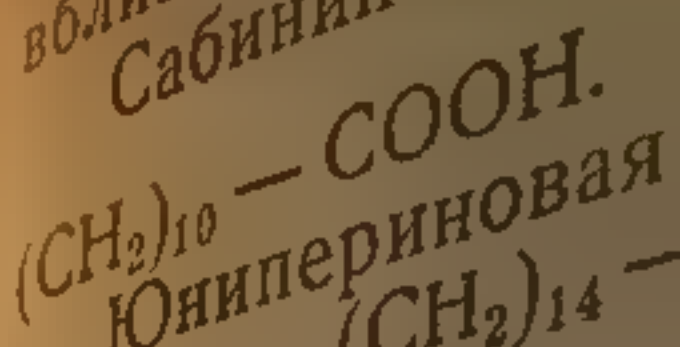
Физетоловая кислота в жире кашалота не является кислотой нормального ряда. При гидрогенизации в присутствии платиновой черни она дает изопальмитиновую кислоту.

Окисление метилового эфира линоленовой кислоты гидроперекисью бензоила приводит к диокиси линоленовой кислоты:

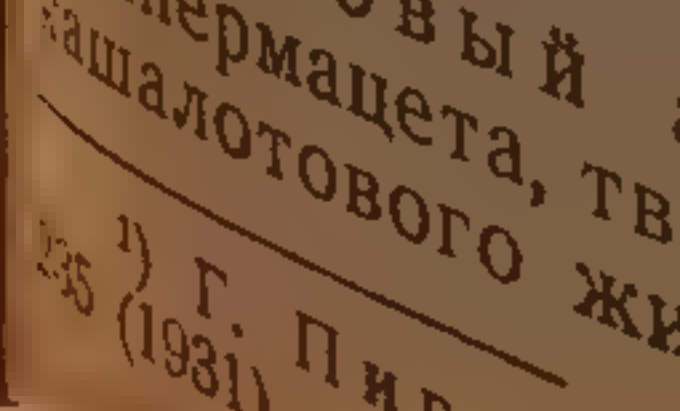
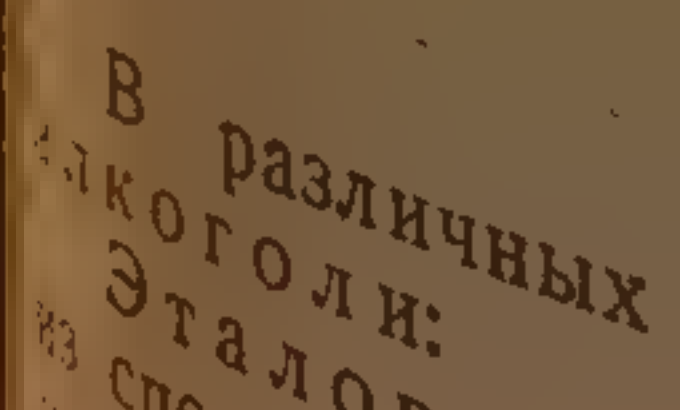
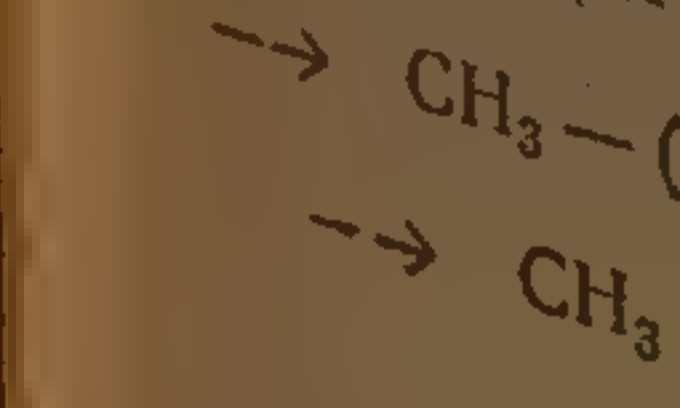
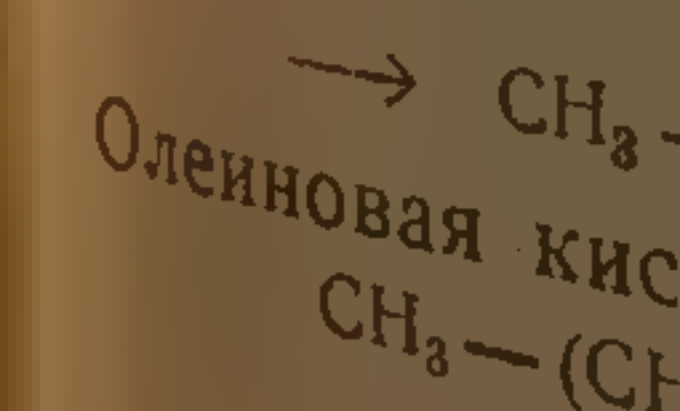
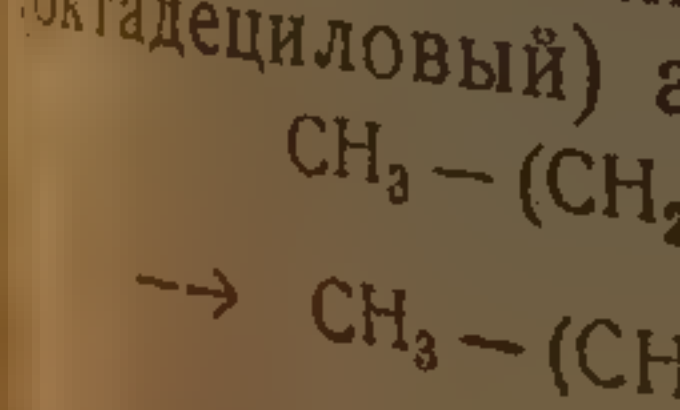
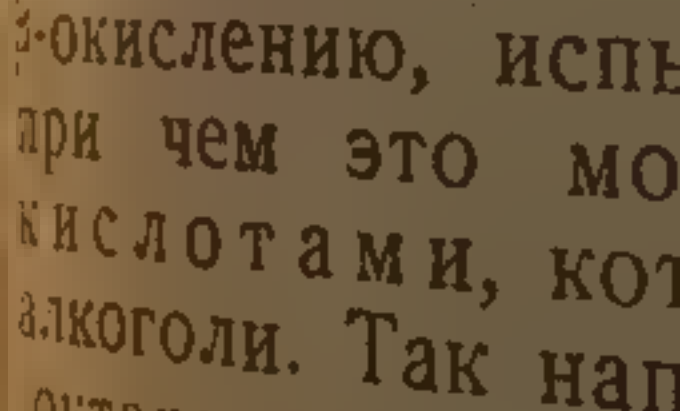
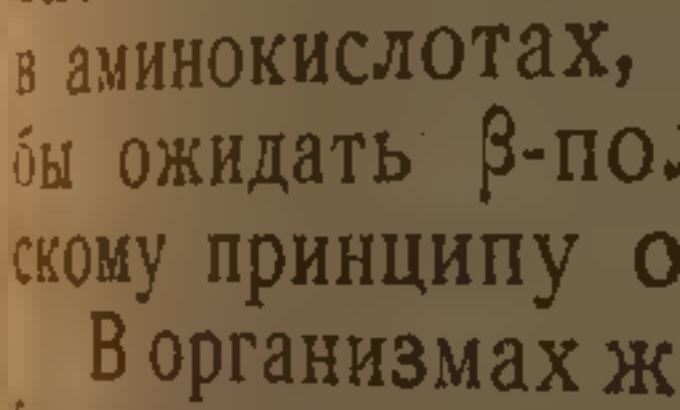


¹) Zeit. für angew. Chem., 19, 208 (1906).

при чем образуются линоленовые кислоты. После гидратации жирная кислота с т. Среди натуральных встречаются моно-вблизи карбоксильной группы. Сабининовая кислота.



Природных жирных кислот. Процесс не этот процесс не напротив, присущ ниже. α и ω -положения оксикислот нап в аминокислотах, бы ожидать β -положению, испыт при чем это мо кислотами, кот алкоголя. Так нап октадециловый) а



В различных спиртах: Этиловый, изопропиловый, ацетон, спиртацетат, тв из спермацета, тв кашалотового жира. Г. Пигулев (1931).

при чем образуются два изомера: один с т. пл. 32°, другой жидкий. Диокиси линолевой кислоты имеются также две: одна кристаллическая, другая жидкая. После гидратации жидкой диокиси линолевой кислоты получена тетраоксистеариновая кислота с т. пл. 147°¹⁾.

Среди натуральных жирных оксикислот по большей части встречаются монооксикислоты с положением оксигруппы либо вблизи карбоксила, либо на противоположном конце цепи.

Сабининовая кислота, или додеканол-12-кислота-1: $\text{OHCH}_2 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH}$.

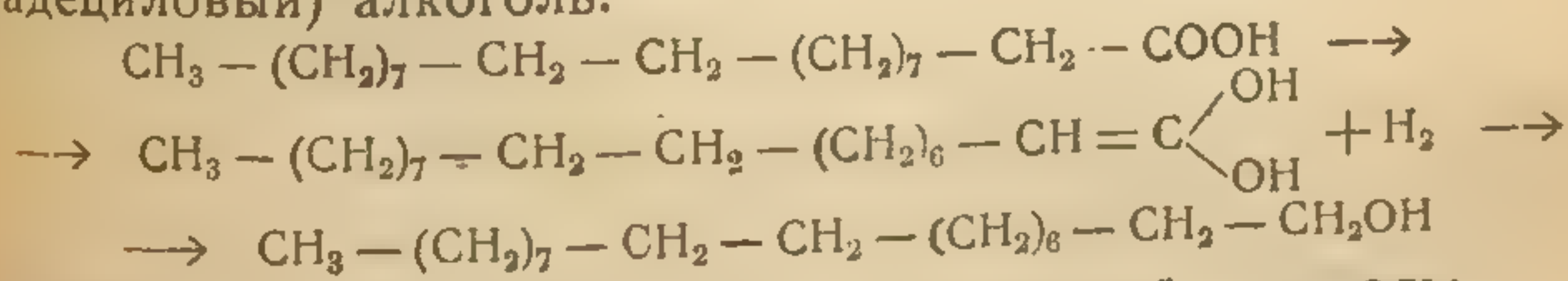
Юнипериновая кислота, или гексадеканол-16-кислота-1: $\text{OHCH}_2 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COOH}$.

Феллоновая кислота, или докозанол-2-кислота-1: $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{19} - \text{CHON} - \text{COOH}$.

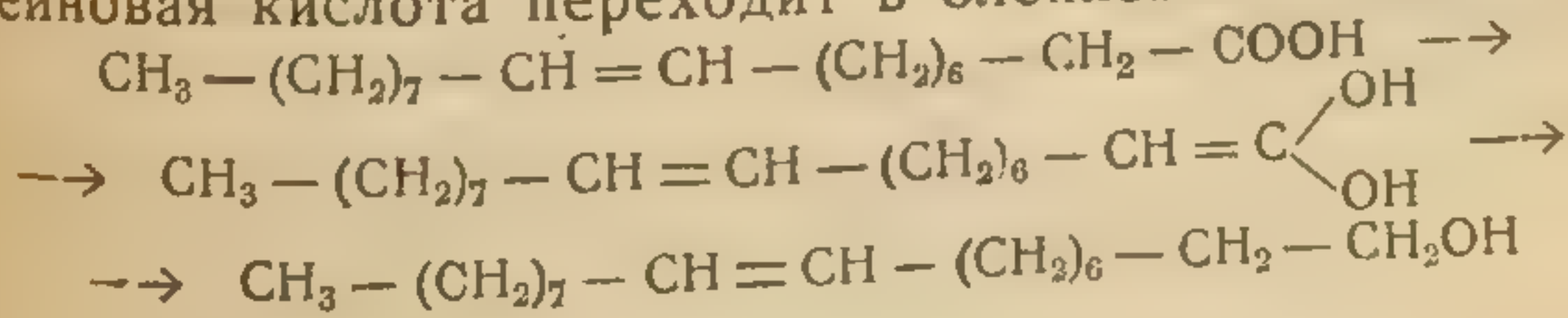
d-цереброновая кислота, или пентакозанол-2-кислота-1: $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{22} - \text{CHON} - \text{COOH}$.

Природных жирных оксикислот, образующихся за счет гидроксильного насыщения непредельных связей мы не встречаем; этот процесс не имеет биодинамического значения, которое напротив, присуще процессу гидрогенизации, рассматриваемому ниже. α и ω -положение гидроксильных групп в вышеприведенных жирных оксикислотах напоминает аналогичное положение аминогрупп в аминокислотах, тогда как для жирных оксикислот следовало бы ожидать β -положения гидроксильных групп, согласно биодинамическому принципу окисления алифатических цепей.

В организмах жирные кислоты, поскольку они не подвергаются β -окислению, испытывают редукцию с образованием алкоholes, при чем это может происходить и с непредельными кислотами, которые превращаются в непредельные жирные алкоholes. Так например, стеариновая кислота дает стеариновый (октадециловый) алкоhole:



Олеиновая кислота переходит в олеиновый алкоhole:



4. Липидные алкоholes.

В различных организмах найдены следующие жирные алкоholes:

Эталовый алкоhole $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_2$ выделен Шеврейлем из сперматета, твердого вещества, выпадающего при охлаждении кашалотового жира.

¹⁾ Г. Пигулевский и А. Васильев. Журнал Общей Химии 1, 235 (1931).

Октодециловый спирт $C_{18}H_{36}O_2$ найден в масле Heintz'ем.

Олеиновый спирт находится в жире кашалота (Tsusimono).
Батилловый $C_{20}H_{42}O_2$ — в печени скатов и акул.

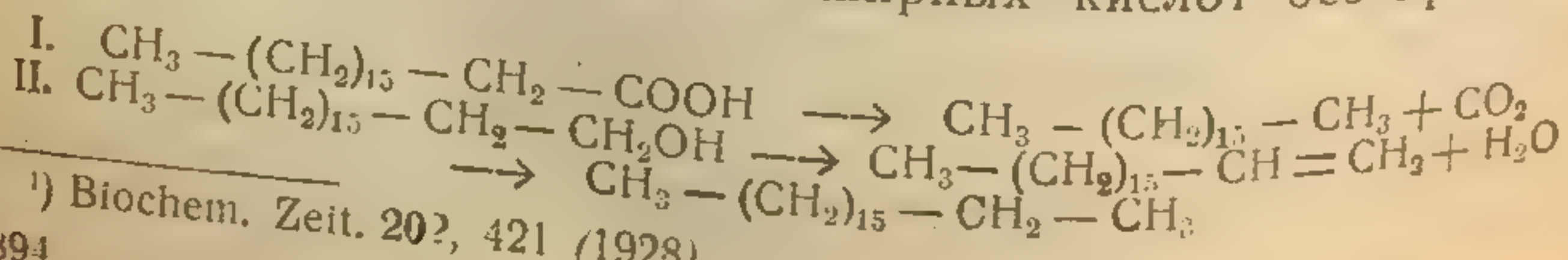
Селахилловый $C_{20}H_{40}O_2$ найден там же; он дает при гидрогенизации батилловый спирт.

При образовании жирных спиртов из жирных кислот имеют место процессы дегидрогенизации и гидрогенизации, которые как всегда направляются в первую очередь на звенья, находящиеся у оконечностей цепи. Так как жирные спирты не подвержены β -окислению, то превращением жирной кислоты в спирт организм выводит ее из сферы липидного метаболизма и отлагает в форме резистентных биодериватов, каковыми являются восковые вещества (сложные эфиры или эстеры из высших жирных кислот и высших жирных спиртов). Но жирные спирты могут, по видимому, депонироваться в виде простых эфиров, каковые способны служить источниками жирных кислот.

Исследование эфирной фракции новорожденных котят показало содержание в ней неомыляемых в 59,5%; высокая величина неомыляемых держится до пятого дня жизни, после чего она падает до 4,12% (на 7-й день). Содержание жирных кислот в эфирной фракции новорожденных котят 11,97%, а спустя 7 дней оно равно 89,35%; глицерола обнаружено у новорожденных 0,69%, а на седьмой день 7,18%. Неомыляемыми являются либо высокоатомные спирты, либо углеводороды. Быстрое нарастание жирных кислот и уменьшение величины неомыляемых говорит за то, что в процессе эмбриодинамического развития организма происходит окисление жирных спиртов в соответствующие жирные кислоты, при чем у новорожденного животного жирные спирты находятся не в виде глицеридов, а в виде простых эфиров. При появлении в организме глицерола, за счет усиления глюцидного метаболизма, происходит эстерификация жирных кислот, образовавшихся из жирных спиртов. В составе неомыляемых у новорожденных животных преобладают, по видимому, пальмитиновый, стеариновый и олеиновый спирты, окисляемые биодинамически в стеариновую, пальмитиновую и олеиновую кислоты¹⁾.

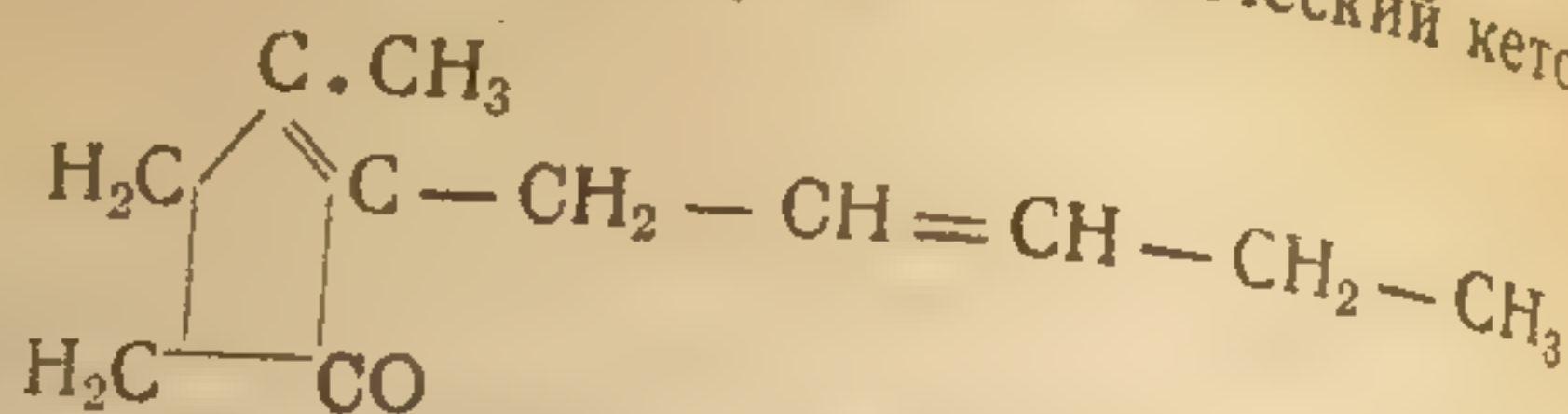
Высшие жирные кислоты иногда способны испытывать окисление метильного звена, стоящего в начале цепи, и образовывать двукарбиновые жирные кислоты (например, японская кислота $HOOC-(CH_2)_9-COOH$), которые затем иногда превращаются в циклические кетоны, вроде мускона и цибетона.

С другой стороны, в организмах имеет место редукция жирных кислот не только до спиртов, но и до углеводородов. Последние кроме того могли бы возникать непосредственно из жирных кислот при декарбоксилировании их, как это наблюдается при перегонке высших жирных кислот без применения вакуума.



¹⁾ Biochem. Zeit. 202, 421 (1928).

лактоны и 19, 21 и 29-членные углеродные кольца в кетонах из ангеликового масла ¹⁾.
Носителем запаха жасмина является жасмон, циклический кетот:



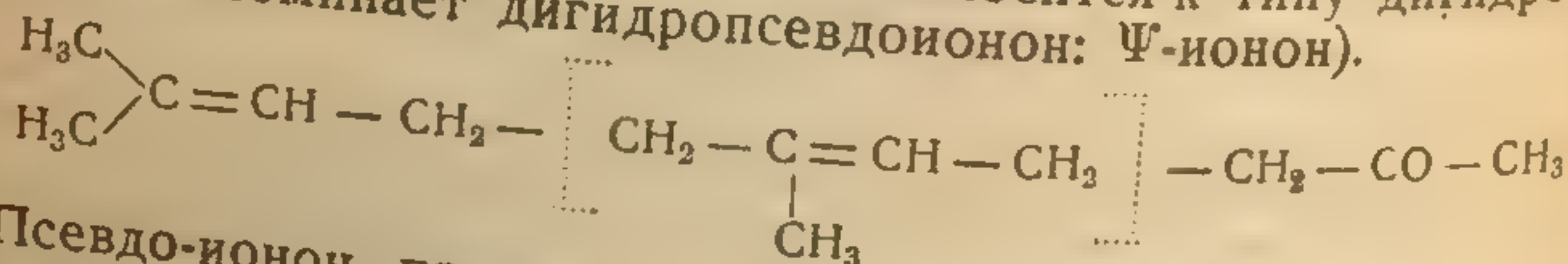
5. Углеводороды.

Углеводороды встречаются в неомыляемой части большинства жиров и составляют, повидимому, необходимое звено в липидном метаболизме. п-гексадекан абсорбируется в пищеварительном канале крысы и кошки (28,14 г в течение 29 дней) и отлагается (депонируется) в неомыляемой фракции жира сальника, надпочек и подкожной клетчатки. В печени углеводород однако не депонируется. Животные способны метаболизировать п-гексадекан подобно парафину и сквалену (Н. J. Channon и J. Devine) ²⁾. Наибольшего сосредоточия углеводороды достигают в восках, а также в печеночных маслах (ливер-ойль), в особенности у морских животных. Были изолированы следующие углеводороды:

1. Изооктодекан, или пристан $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ — из печеночного масла акулы.
2. Пентакозан $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$ — из пчелиного воска.
3. Гептакозан $\text{C}_{27}\text{H}_{56}$ — из пчелиного воска.
4. Октакозан $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$ — из жира хризалид шелкопряда.
5. Нонакозан $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$ — из пчелиного воска.
6. Эвтриаконтан $\text{C}_{31}\text{H}_{64}$ — из пчелиного воска.

В коже яблок обнаружены следующие нормальные углеводороды и алкоголи: нонакозан, гептакозан, 10-нонакозанол, гексакозанол, октакозанол и триаконтанол. А. Chibnall ³⁾.
Особенно важное значение имеют неопределенные углеводороды сквален и холестерин.

У некоторых акул рыб жир содержит от 50 до 90% неомыляемых веществ, из них значительное количество углеводорода спинацена или сквалена $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$. Heilbronn, Owens и Simpson ⁴⁾ установили что сквален относится к типу дигидротерпенов и напоминает дигидропсевдоионон: Ψ -ионон).

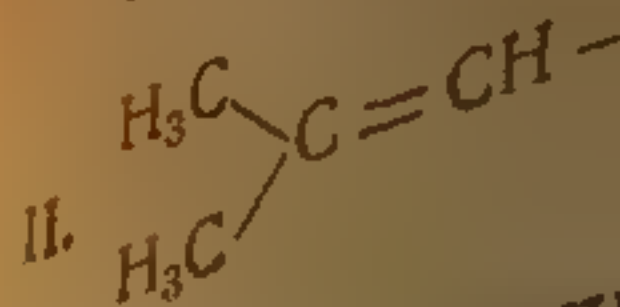
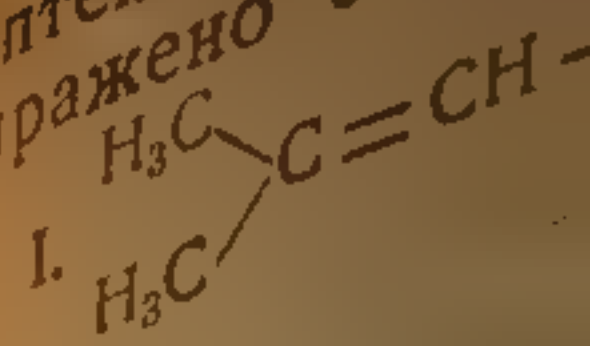


Псевдо-ионон, при действии серной кислоты, изомеризуется в циклические кетоны, α и β -иононы, представляющие собою пахучее начало корня ириса.

Сквален представляет собою сложную смесь моно-и дигидротерпенов; на это указывает изолирование из сквалена метил-

- ¹⁾ Hager. Фармацевтическая и медицинско-химическая практика, III, 620. Ruzicka. Helvetica chemica Acta II, 1159, 1174, W. Treff и H. Wernig. там же 66, 1521 (1933) Berichte d. deut. chem. Ges., 33, 862 (1900).
- ²⁾ Biochem. Journ. 28, 467 (1934).
- ³⁾ Biochem. Journ. 25, 2095 (1931).
- ⁴⁾ Journ. chem. Soc. London, 1929, 823.

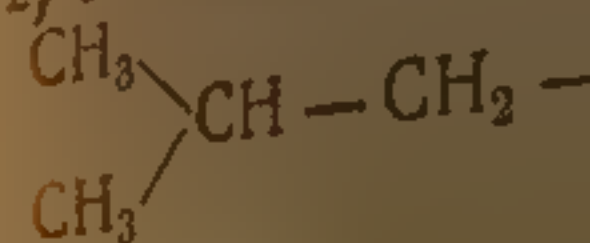
гептенона и дигидро-
выражено следу



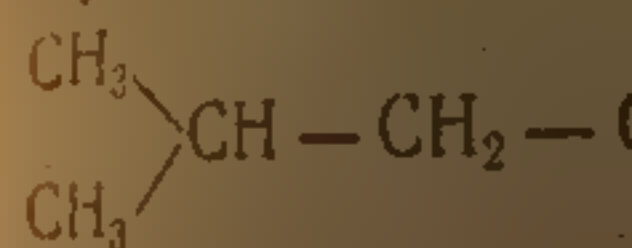
При разложении
НСООН и янтарн
Молекула сква
 $\text{C}_{28}\text{H}_{46}$, а отвечает
При гидрогени
и обработке сквал

1) Метил-изо-гексил

2) Гексагидро- Ψ -



3) Изопреновый го



Этот кетон был
формулу $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}$.

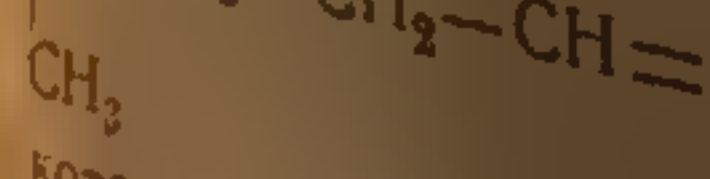
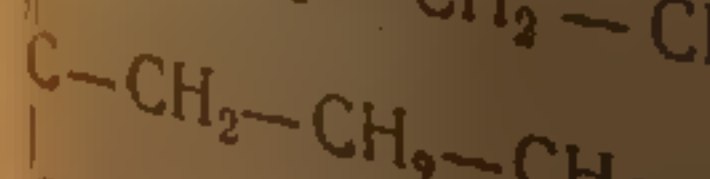
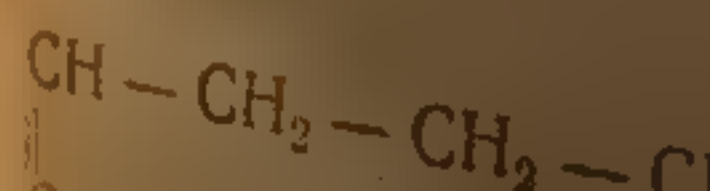
4) Смесь сквалена

5) γ -метил-НОР-в

6) Кислоты $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$

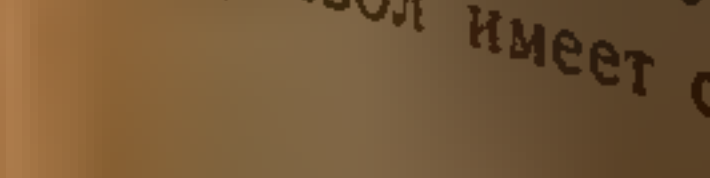
нониловая кислота C_{11}

Сквален имеет ещ



которая объясняет об

Фарнезол имеет с



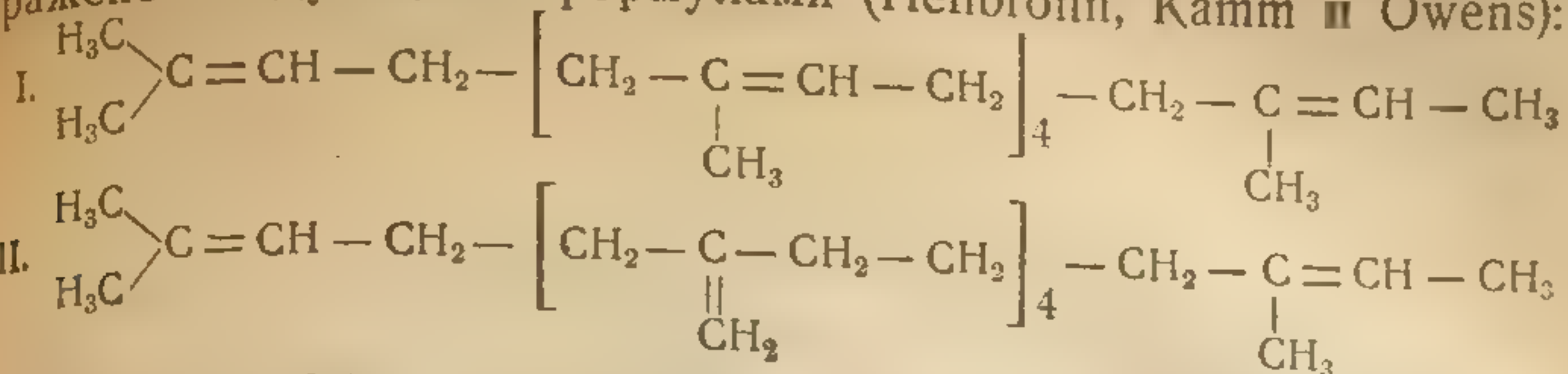
Фарнезол находит

им характерный запах

¹⁾ Неомыляемые

Thompson. Sm

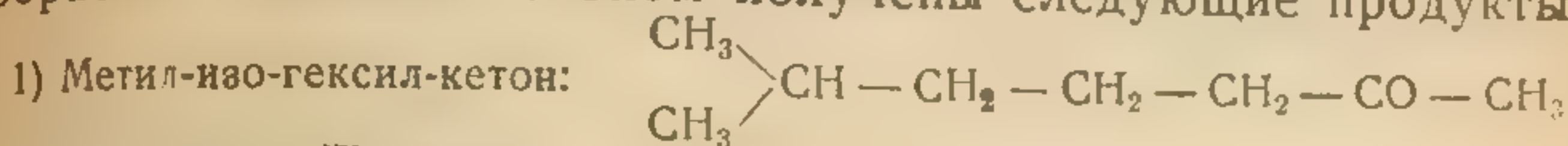
гептенона и дигидро-Ψ-ионона. Структура сквалена может быть выражена следующими формулами (Heilbronn, Kamm и Owens):



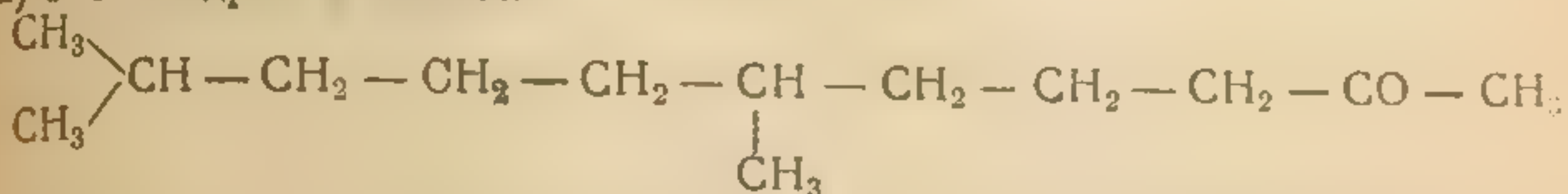
При разложении озонем сквален дает 8,5% CO_2 ; 28% CH_2O , HCOOH и янтарной кислоты.

Молекула сквалена не соответствует формуле André и Canal $\text{C}_{28}\text{H}_{46}$, а отвечает формуле $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$.

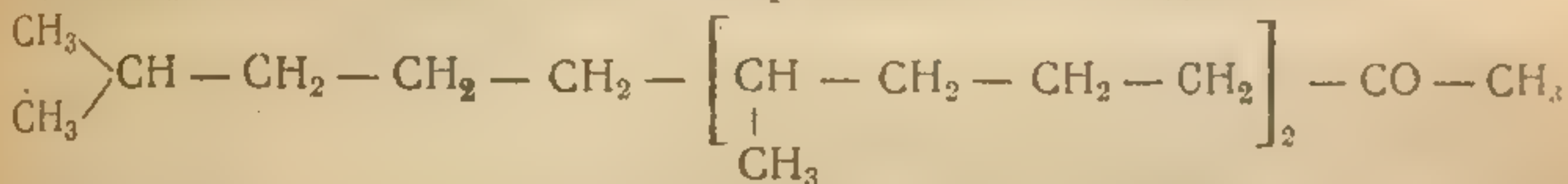
При гидрогенизации (насыщении 5 или 6 этиноидных связей) и обработке сквалена озонем получены следующие продукты:



2) Гексагидро-Ψ-ионон:



3) Изопреновый гомолог 2 · 6 · 10 - триметил - 14 - пептадеканона:



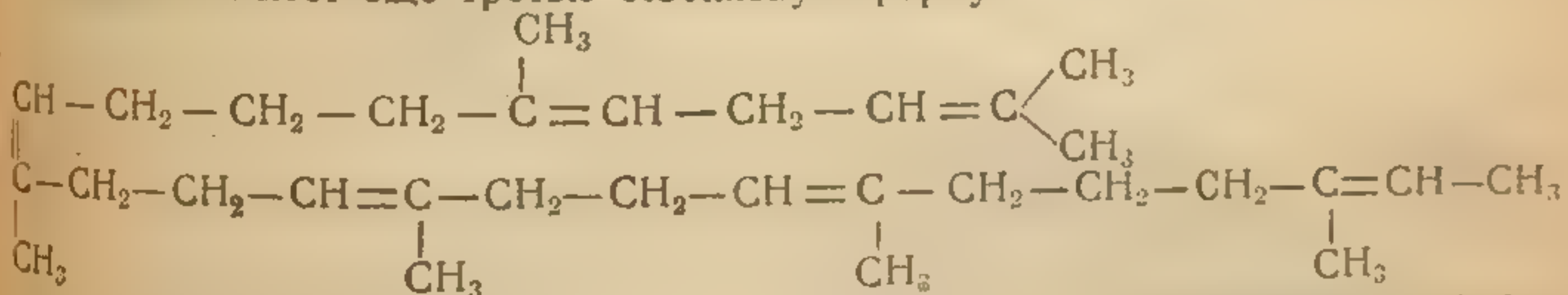
Этот кетон был синтезирован из фарнезола. Скваленовый кетон имеет формулу $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}$.

4) Смесь сквалена и кетона $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}$ или $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}$.

5) γ-метил-НОР-валериановая кислота.

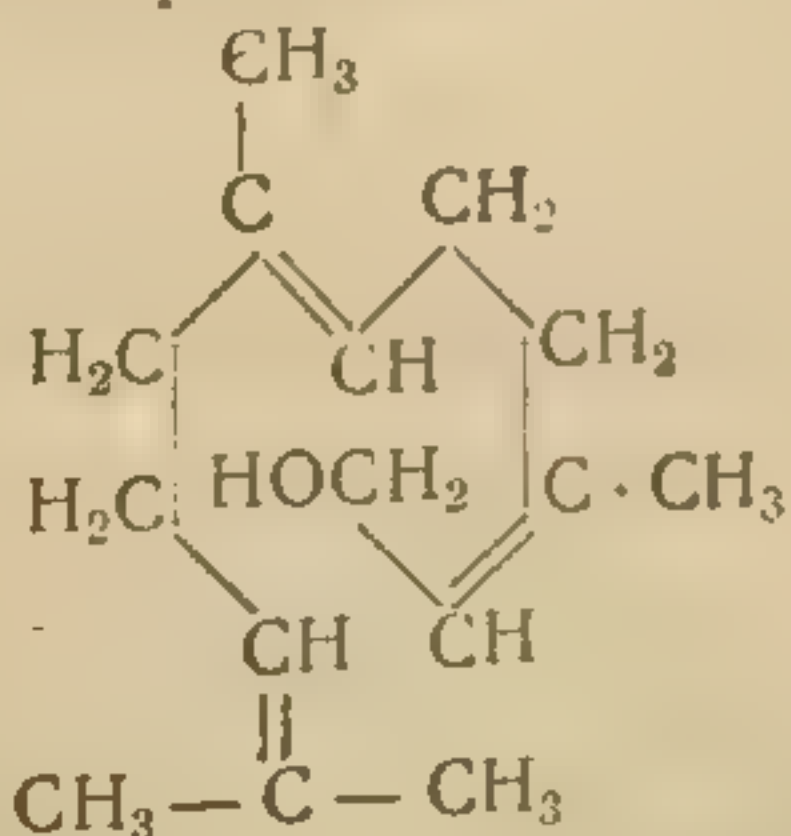
6) Кислоты $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$, или 3 · 7 · 11 - триметилтетрадециловая и 4 · 8 - диметил-нониловая кислоты $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$.

Сквален имеет еще третью стабильную форму:



которая объясняет образование 3 · 7 · 11 - триметил - 15 - гексадеканола $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}$ ¹⁾

Фарнезол имеет следующее строение:



Фарнезол находится в мускатном орехе и цветах акации и липы, сообщая им характерный запах липового цвета.

¹⁾ Неомыляемые вещества из масла эласмобранхиевых рыб. Heilbronn и Thompson. См. Journ. chem. Soc., London 1929, 823.

Печеночные масла.

Е. André и Canal¹⁾ исследовали масло из печени молодой акулы *Cetorhinus maximus*. При весе акулы в 90 кг, вес печени был равен 5400 г, а вес печеночного и ней масла равнялся 2675 г.

Взрослые акулы достигают веса в 9000 кг и обладают печенью весом в 1000 кг из коих 500 кг приходится на масло.

Масло из печени молодой акулы было высоко неопредельно (число Гануса 214), и содержало 41,5% неомыляемых веществ и только 2,6% глицерола. В неомыляемой фракции находятся кроме холестерина (22,5%), при- (C₁₈H₃₈) и сквалена (18,0%).

Из жирных кислот найдены арахиновая C₂₀H₃₂O₂ (15%), цетоленовая C₂₂H₄₂O₂ (55%), терапиновая C₁₈H₂₈O₂ (10%), миристиновая C₁₄H₂₆O₂. Состав печеночного масла у молодых и у взрослых акул различен.

Содержание в %	У молодой акулы	У взрослой акулы
Жирных кислот	52,0	47,0
Холестерола	22,5	2,0
Сквалена	18,0	48,0

У взрослых акул наблюдается увеличение количества сквалена за счет холестерина и жирных кислот. Исследование неомыляемых веществ из печени фетуса (зародыша, утробного плода, выпоротка) и из печени взрослых акул (*Centrophorus granulosus*) показало следующее:

ТАБЛИЦА 41
Состав печеночного масла акулы.

Содержание в масле в %	Из яиц	Из печени фетуса	Из печени взрослой самки	Из печени взрослого самца
Жирных кислот	43,0	32,0	15,8—8,7	8,0
Неомыляемых	55,1	66,0	—	91,0
Глицерола	4,0	2,4	2,64	—

В яйцах сквалов содержится некоторый запас жирных кислот, которые в печени фетуса отчасти переходят в жирные алкоholes, холестерол и сквален; этот процесс преобразования идет количественно еще глубже у взрослых форм, у которых количество сквалена достигает 62%. Биодинамический синтез холестерина идет за счет жирных кислот, а синтез сквалена за счет холестерина. Этот процесс обратим; запасы печеночного сквалена самки при беременности служат источником холестерина и жирных кислот яйца. Имея в виду, что неопредельность сквалена очень высокая (число Гануса 414), мы имеем в печени взрослых акул чрезвычайно мощный энергетический запас. В печеночном масле акуловых, содержащем до 90% углеводов, найдены сквален C₃₀H₅₀, спинацен C₂₉H₄₈, изо-октодекан и другие алифатические сильно неопредельные соединения с очень длинными и разветвленными цепями. Спинацен при перегонке с натрием дает циклический углеводород циклогидромирцен или циклолиналолен (Charipan, Tsujimoto)²⁾.

В печеночном тресковом жире содержится от 0,035 до 0,05% органических оснований: бутиламина, изоамиламина, гексиламина, триметиламина, дигидро-лутидина, нелетучие основания морруин, асселин и морруиновая кислота C₉H₁₃NO₃; этот жир заключает следы Fe, Mn, P, Ca, Mg, Na, Cl, Br, S (0,02—0,032%).

В составе неомыляемых печеночного масла эласмобранхневых рыб был обнаружен тетрациклосквален, произошедший из сквалена (I. Heilbronn и D. Willson)³⁾ Сквален первоначально превращается в тетрациклосквален, и из него, после дегидрирования с селеном при 300° образуется 1.2.5-триметил-нафталин.

При окислении сквалена, растворенного в ледяной уксусной кислоте хромовой кислотой были получены: 1.2.5-триметил-нафтохинон, 1.6-диметил-нафталин и др. вещества.

¹⁾ Bulletin Soc. chim. France, XLV—XLVI, 498, 1929.

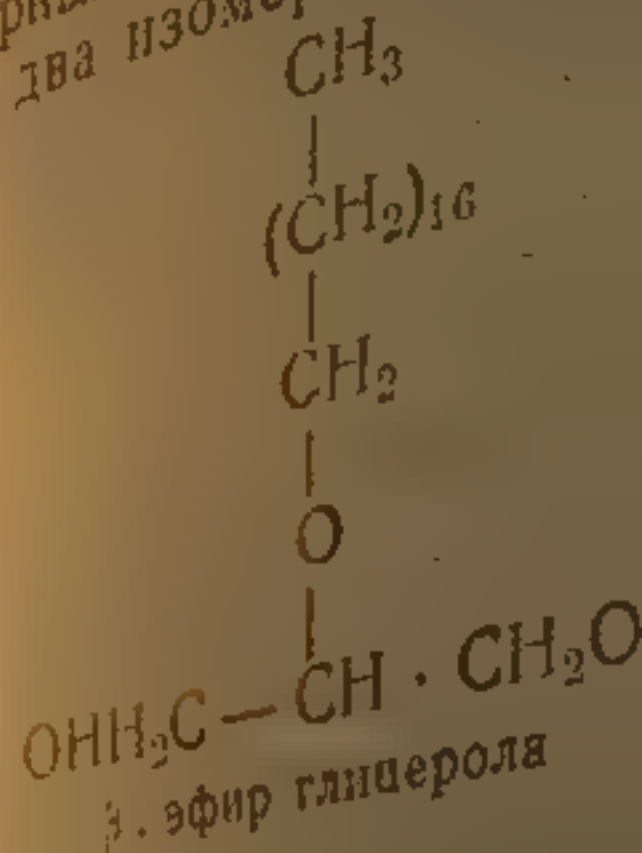
²⁾ Journ. Ind. and Eng. Chem. 8, 889 (1916); 9, 1098 (1917).

³⁾ Journ. chem. Soc. 1930, 2546.

Содержание сквалена

Squalis mitsukirii
Pristiurus poliosus
Deania eglantina
Chlamydoscelachus guineus

В жирах из печени жирных алкоholes, бати по два изомера следую



Происхо

Жиры при действии гаются с образованием петролеум не содержит При нагревании лин образуются нафтенны.

Олеиновая кислота роды, отчасти в толуол Так как 6-членные н (например, диметилцикл через посредствующие и циклогексеновых пр

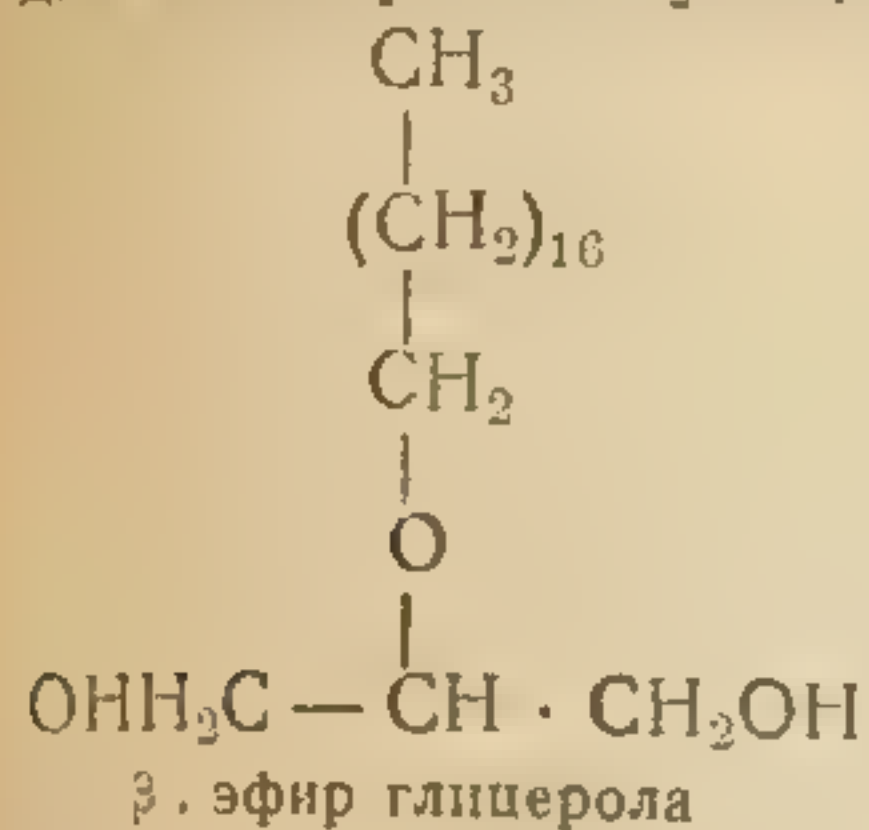
Вторичные катали углеводородов и синте тенов. При сухой пе пентадекан и C₃₄H₇₀ тридецен и т. д. Так углеводороды нефтя алюминия на жирные животные жиры и воск почвы и наравне с ли способны давать иско пеллиты, битумы, янт кислот, восков и жир зованию богатых жир и, наконец, превраща или в нефти, состоящие что нефти образуются зации карбоновых ки детей из сибирских бо

¹⁾ А. Петров. В
²⁾ S. Walden. C
365 (1925); F. Fische
R. Lieske и K
stoff. Chemie 12, 265
H. Potonié. D
Г. Стадник
R. Thiesse. Ue
Zeit. 250, 339 (1932).

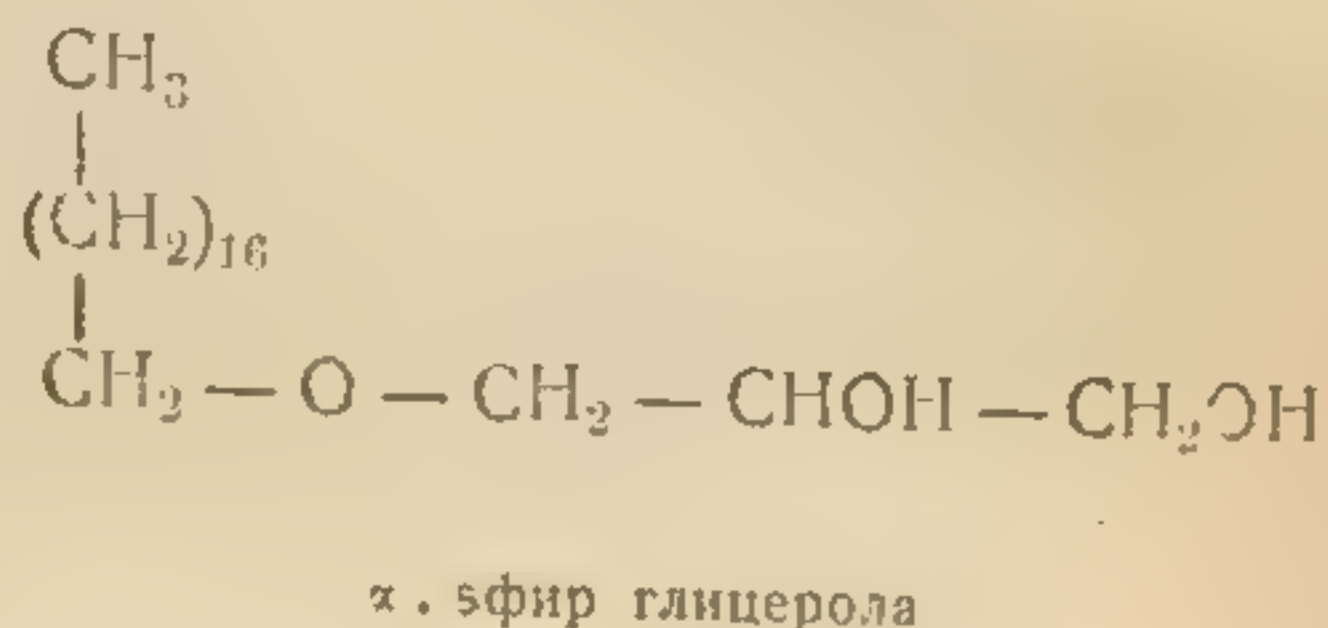
Содержание сквалена в печеночных жирах морских животных в процентах
(по Тсузимото):

<i>Squalis mitsukirii</i>	84,4	<i>Lepidorhinus kimbei</i>	30,3
<i>Pristiurus poliosus</i>	79,4	<i>Centroscymnus vustonii</i>	24,3
<i>Deania eglantina</i>	58,3	<i>Cetorhinus maximus</i>	26,0
<i>Chlamydoscelachus</i> san- guineus	7,1	<i>Chlamydoscelachus</i> san- guineus в яичном масле	33,0

В жирах из печени гренландской акулы были найдены глицериновые эфиры жирных алкогелей, батилового, селахилового и химилового. Они могут иметь по два изомера следующего строения:



и



Происхождение битумов, угля и нефти.

Жиры при действии высокой температуры и повышенном давлении разлагаются с образованием углеводородов, имеющих свойства нефти; этот прото-петролеум не содержит твердых парафинов и нафтеносов.

При нагревании линоленовой и миристиновой кислот под высоким давлением образуются нафтеносы.

Олеиновая кислота при 400°—420° превращается в ароматические углеводороды, отчасти в толуол и ксилол.

Так как 6-членные нафтеносы не испытывают в этих условиях дегидрирования (например, диметилциклогексан), то ароматические углеводороды возникают через посредствующие стадии жидких олефинов, диеновых углеводородов и циклогексеновых производных¹⁾.

Вторичные каталитические реакции вызывают расщепление алифатических углеводородов и синтез высоко молекулярных циклических парафинов и нафтеносов. При сухой перегонке стеарата натрия образуются декан, тетрадекан, пентадекан и C₃₄H₇₀; при перегонке олеата натрия — нонен, децен, ундецен, тридецен и т. д. Таким образом Энглер объясняет происхождение нефтей. Углеводороды нефтяного типа легко возникают при действии хлористого алюминия на жирные кислоты и на холестерол (Н. Зелинский). Растительные и животные жиры и воски весьма мало изменяются под влиянием микроорганизмов почвы и наравне с лигнином и минеральными составными частями организмов способны давать ископаемые отложения, к каковым относятся нефти, сапропеллиты, битумы, янтарь и др. Битуминизация или превращение карбоновых кислот, восков и жиров растений в течение геологических времен ведет к образованию богатых углеводородами битумов, которые затем дают бурые угли и, наконец, превращаются в типичные каменные угли, лишенные углеводородов, или в нефти, состоящие из смеси углеводородов.²⁾ Таким образом можно допустить, что нефти образуются не только из животных остатков, но и путем битуминизации карбоновых кислот, восков и жиров растений. Исследование первичных дегтей из сибирских богхедов показало, что эти дегти состоят из полимеризованных

¹⁾ А. Петров. Ber. 64, 1827 (1931).

²⁾ S. Walden. Chem. Ztg. 71. 1906, 391; Н. Зелинский. Brennstoff. Chemie 6 365 (1925); F. Fischer. Biologie und Kohle. Angew. Chem. 15, 185 (1932). R. Lieske и K. Winzer. Neue Untersuchungen zur Lignintheorie. Brennstoff. Chemie 12, 265 (1931); 14, 147 (1933). H. Potonié. Die Entstehung der Steinkohle und der Kaustobiolithe, 1920. Г. Стадников. Происхождение углей и нефти. 1930. R. Thiesen. Origin of the Bogheads Coals. 1925. R. Lieske. Ueber das Vorkommen von Bakterien in kohlen flözen Biochem. Zeit. 250, 339 (1932).

и ангидризованных кислот жирного ряда (Г. Стадников) ¹⁾. Обработка Сухо-Куятского богхеда из Иркутского района раствором щелочи в амилловом спирте дала возможность выделить ряд жирных одноосновных кислот, предельных и непредельных, с молекулярным весом от 179 до 305, с 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 16, 18 и 20 атомами углерода.

Бензольная вытяжка из Матаганского богхеда содержит смесь предельных и непредельных жирных кислот, лактонов и ангидридов. Среди жирных кислот обнаружены масляная, валериановая, капроновая, каприновая, каприловая и другие члены гомологического ряда, до C^{22} ; кроме того в богхеде встречаются оксикислоты, способные давать омыляемые лактоны.

Окисление углеводов в жирные кислоты.

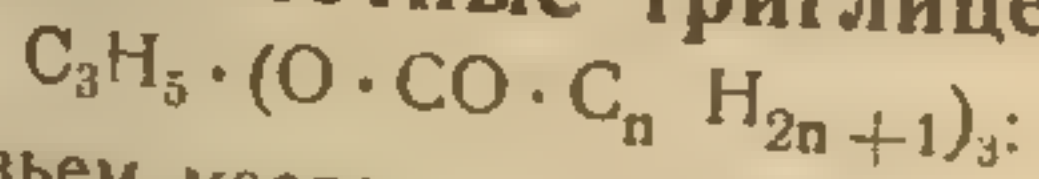
Нефтяные углеводороды (минеральные масла), и в частности парафин, можно легко окислить в жирные кислоты, пропуская их через воздух, кислорода или озона. При прохождении тока воздуха скоростью в 1200 л. в час Грюн получил высокие выходы жирных кислот из парафина; при скорости в 600 л. в час и при продолжительности окисления в течение 6 часов достигнуто накопление жирных кислот в количестве 63—66%. Кроме того образуются жирные алко-голи и внутренние эфиры оксикислот, трудно омыляемые лактиды и эстолиды.

Среди продуктов окисления минеральных масел встречаются в значительном количестве оксикислоты, при чем большинство оксикислот и жирных кислот имеет нечетное число углеродов, в противоположность жирным кислотам биологического происхождения. Поведение нечетных жирных кислот в орга-низме еще не выяснено; но во всяком случае, при β -окислении они не дают ацетоновых тел, естественных продуктов жирового метаболизма. Проблема возможности усвоения организмом нечетных жирных кислот имеет весьма важное значение в связи с тем, что получение вполне очищенных жирных кислот и синтез жиров из нефтяных углеводородов дело недалекого будущего, поскольку эти жиры окажутся пищевыми жирами, а не индифферентными веществами, в настоящее время судить преждевременно.

6. Жиры и масла.

Жиры и масла. Жирами называются липидные отложения в животных и растительных тканях, если эти отложения имеют твердую консистенцию, т. е. температура их плавления выше 20° , и если они состоят, главным образом, из смеси триглицеридов. Масла — это такие же отложения, но жидкие, т. е. имеющие температуру застывания ниже обыкновенной. Жиры и масла являются сложными смесями глицеридов, характерными для определенных животных и растений и даже для отдельных органов; тем не менее едва ли эти смеси имеют постоянный состав в течение жизни организма; они меняются в зависимости от режима питания. В естественных жирах и маслах встречаются только триглицериды. Рассматривая отдельные триглицериды, выделенные из различных жиров и масел, можно их классифицировать следующим образом.

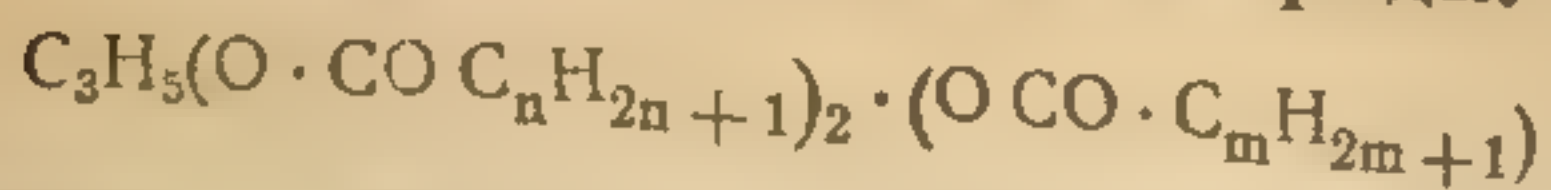
I. Однокислотные триглицериды.



- Трибутирин — в коровьем масле.
- Триизовалерин — в дельфиньем жире и в жире морской свинки.
- Трилаурин — в кокосовом жире.
- Трипальмитин — в заячьем жире.
- Тристеарин — во многих жирах.
- Триолеин — в лошадином жире.
- Тририцинолеин — в касторовом масле.

¹⁾ Нефтяное хозяйство 1927, 477; Журнал русского физико-химического Общества 60, 1123 (1928).

II. Двукислотные триглицериды.



Миристо-дилаурин — в кокосовом, ■ пальмовых жирах.

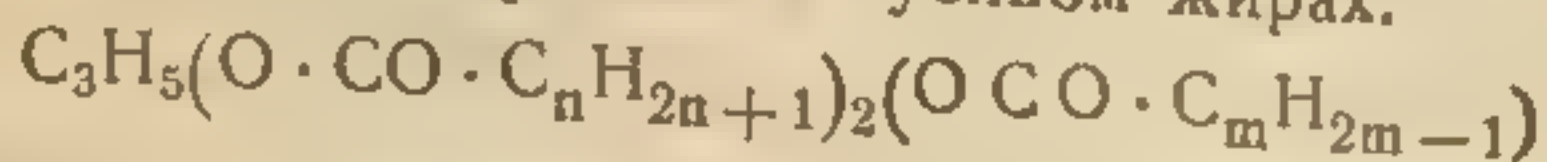
Лауро-димиристин — тоже.

Пальмитодимиристин — тоже.

Стеаро-дипальмитин — в бараньем, гусином, говяжьем, свином, кокосовом жирах.

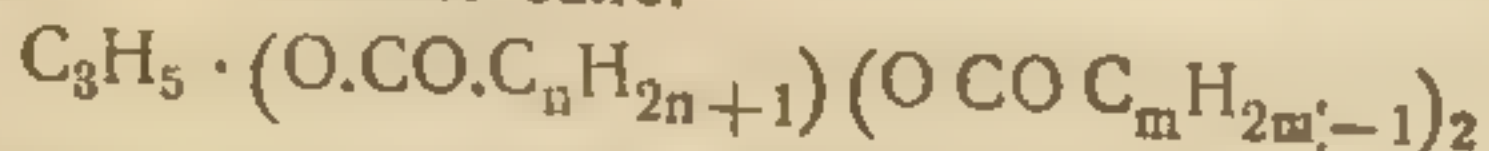
β-пальмито-дистеарин — в свином жире.

α-пальмито-дистеарин — в бараньем и гусином жирах.



Олеодипальмитин — ■ говяжьем сале, в кокосовом масле.

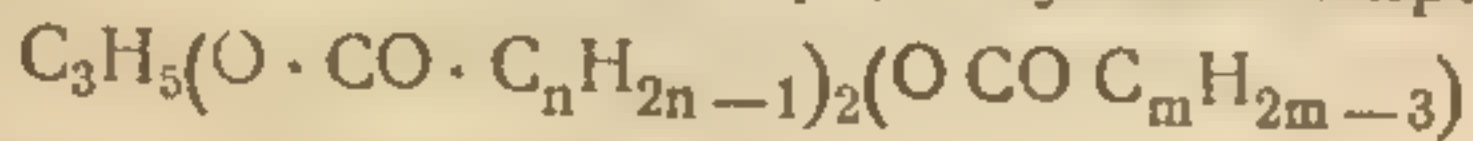
α-олеодистеарин — в свином сале.



β-пальмитодиолеин — в гусином жире, в льняном масле.

α-пальмитодиолеин — в свином жире

Стеаро-диолеин — в человеческом жире, в гусином жире, в льняном масле.



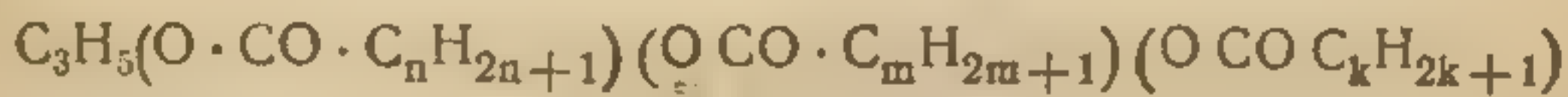
Линолеодистеарин — ■ льняном масле

Линолеодиолеин — тоже.

Олеодиэруцин — в сурепном масле.

Линолеодиэруцин — тоже.

III. Трикислотные триглицериды.



Каприлолауромиристин — в кокосовом жире.

Бутиропальмитоолеин — в коровьем масле

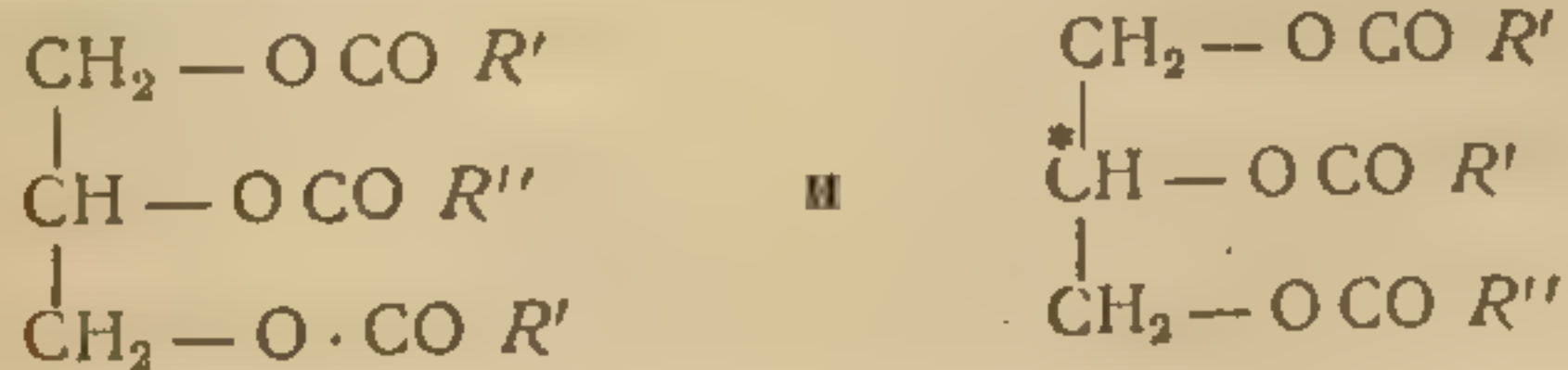
Пальмитостеароолеин — в масле какао.

Пальмитоолеолинолеин — в льняном масле.

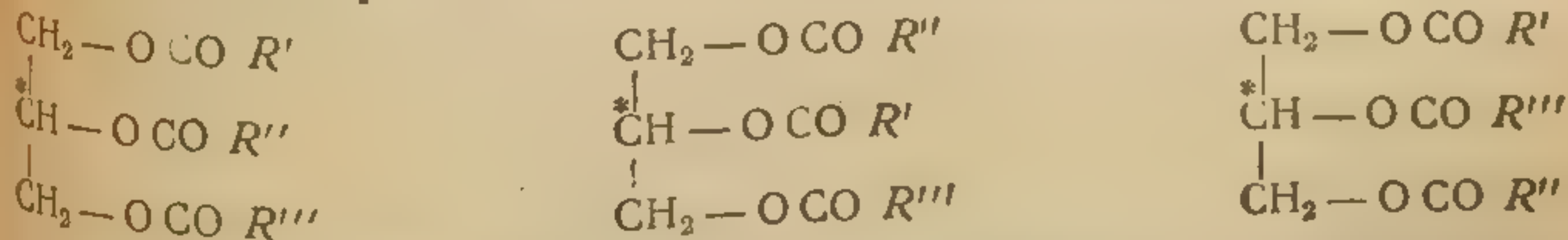
Для дву- и трикислотных триглицеридов существуют изомерные формы вследствие наличия ■ строения глицерола α и β гидроксильных:



Обозначая кислотные остатки буквами R' , R'' , R''' , мы можем установить для каждого двукислотного триглицерида два изомера, при этом один из них будет оптически деятельным:



Для каждого трикислотного триглицерида существует три активных изомера:



Насколько сложны могут быть смеси триглицеридов ■ отдельных жирах, показывает, например, триглицеридный состав китового жира *Balaenoptera physalus*, исследованного Suzuki¹⁾.

¹⁾ Chem. Zentralbl., 1931. I. 2778.

Китовый жир.

Жир из костей кита содержит следующие триглицериды:

Диолеозоомарин.
Клупанодонолинолео-зоомарин.
Клупанодоноарахинодоно-олеин.
 $C_{22}H_{41}O$ -клупанодоно-линолеин.
Триарахидонин.

Лиолеоди-зоомарин.
Стеаро-линолео-зоомарин.
Стеаро-олео-зоомарин.
Стеаро-линолео-зоомарин.
Олео-дизоомарин.
Лиолео-диолеин.

В кожном жире кита обнаружены триглицериды:

$C_{18}H_{27}O$ -линолеостеаридонин.
 $(C_{18}H_{27}O)_2$ -стеаридонин.
Цетолоео-линолео-стеаридонин.

Дистеаридоно-зоомарин.
Тристеаридонин.
Триолеин и диэруколео-олеин.

Жиры насекомых и черепахи.

Жир майского жука содержит 8,2% холестерина, и 15,53% лецитина.

Тонна сухой саранчи (*Locusta aegyptica*) содержит 160—180 кг жира, который применяется как моторное смазочное масло для аэропланов.

Жир термитов употребляется в Африке в пищу.

На острове Ямайке и др. добывается 450 000 л масла из яиц черепахи. Черепаха откладывает по 120—140 яиц три раза в период кладки.

Эстолиды.

Как в течение жизни организма, так и при сохранении жиров, выделенных из организма, они испытывают перемещение жирно-кислотных остатков, или так называемую внутреннюю переэтерификацию, что вызывает изменение состава триглицеридной смеси. В случае образования оксикислот за счет неперехлестных жирных кислот, эти жирные оксикислоты могут давать высокомолекулярные сцепления между собой или так наз. эстолиды¹⁾ и поли-эстолиды, напоминающие сцепления фенолокислот или депсиды и полидепсиды.

Поли-эстолиды и поли-депсиды могут образовать длинные цепи аналогично полипептидам и полисахаридам.

Влияние климата на неперехлестность жиров.

Как показали исследования С. Л. Иванова²⁾ над подсолнечным маслом, состав его изменчив в зависимости от географического положения растения. Подсолнечное масло содержит триглицериды пальмитиновой, стеариновой, линолевой, арахидиновой и лигноцериновой кислот (твердые кислоты), а также олеиновой и линоленовой кислот (жидкие кислоты). Состав подсолнечного масла различного происхождения приведен в следующей таблице:

Содержание в %	Состав подсолнечного масла.		
	СССР	Южное Миссури	Бельгийское Конго
Твердых кислот	9,14	7,4	5,8
Жидких кислот	85,30	87,5	90,6
Олеиновой	39,00	32,1	40,5
Линолевой	12,00	54,4	50,1
Линоленовой	44,30	—	—
	46,3		

¹⁾ Bouvault et Bourdier. Comp. rend. Ac. Sc., 147, 1311 (1908).

²⁾ Маслостроительное дело, 1923, 1930; С. И. Иванов. Растительные масла.

Специальными
увеличивается коли
неперехлестности. Ли
масла из районов М
масла служат велич
от широты. Для рус

Место произ
Асхабад . . .
Краснодар . .
Воронеж . . .
Москва
Омск

Семена льна в
в Ташкенте они дал
При переходе
происходят опреде
вес предельных жи
кислот за счет непр
В тропических жир
широтах C_{16} и C_{18}
дом. В фауне Лед
кислоты, как напр
севера в значительн
вину всей живой м
имеет 500 килограм

Жиры морских
ставляют собою ви
образуют при это
они при замшемом
баранов и козлов,
пропитывается жи
"влянию" в опеци
заяются на воздухе
ния соединяются
тнению. Эта опер
участие жирорасщ
в сушильных печат
не вступившего в
водяную баню (45°
содержащая азотис
Моэллаон облад
выработки жиров
льна сало, рыбий
непроницаемость,
замшевание.

Свойства выс
линолевой, элеост
телей зависят от
арахиноновой и к

Жиры при
по способу Н
валиция в и
превращается
содержат свои
ются в виде

¹⁾ Villon.
dans l'huile pend

Специальными опытами установлено, что по мере продвижения к северу увеличивается количество непредельных жирных кислот, и возрастает степень непредельности. Линоленовая кислота, например, отсутствует в подсолнечном масле из районов Миссури и Конго. Критерием непредельности подсолнечного масла служат величины иодного числа; это последнее изменяется в зависимости от широты. Для русских масел имеются следующие данные.

Иодное число подсолнечного масла.

Место происхождения	Градус сев. широты	Иодное число
Асхабад	38°	118
Краснодар	40°	120—124
Воронеж	51°41'	126—130
Москва	55°50'	133—134
Омск	55°	140—144

Семена льна, посеянные в Москве, дали масло с иодным числом 176—184 в Ташкенте они дали 154—164, а снова в Москве 179.

При переходе от тропических широт к арктическим в составе жиров происходят определенные изменения, и именно, увеличивается молекулярный вес предельных жирных кислот, уменьшается количество предельных жирных кислот за счет непредельных, и сильно возрастает степень их непредельности. В тропических жирах преобладают жирные кислоты C^{10} , C^{12} , в более северных широтах C^{18} и C^{18} , и наконец, в арктическом поясе еще более богатые углеводородом. В фауне Ледовитого моря встречаются наиболее непредельные жирные кислоты, как например, терапиновая, клупанодоновая; кроме того обитатели севера в значительной степени обогащены жиром, составляющим иногда половину всей живой массы их организма. Напр. белуха при весе в 1 000 килограмм имеет 500 килограммов жира.

Жиры морских животных имеют высокое иодное число, но они не представляют собою высыхающие масла; они легко окисляются на воздухе, но не образуют при этом линоксиновой пленки. Очень важное применение находят они при замшевом или жировом дублении кожи. Замша вырабатывается из кож баранов и козлов, а также из кож оленей и крупного рогатого скота. Голье пропитывается жиром посредством опрыскивания, затем оно подвергается «вялению» в специальных аппаратах для замшевания. Наконец, кожи развешиваются на воздухе, при чем жир подвергается окислению, и продукты окисления соединяются с веществом кожи, сообщая ей способность противустоять гниению. Эта операция повторяется многократно. В этом процессе принимают участие жирорасщепляющие бактерии. Жирование заканчивается нагревом в сушильных печах для полного удаления влаги. Для удаления избытка жира, не вступившего в соединение с кожным веществом, кожи погружают в теплую водяную баню (45°) и затем прессуют; при этом вытекает водная эмульсия жира, содержащая азотистые вещества или так называемый моэллаон¹⁾.

Моэллаон обладает сильно эмульгирующими свойствами и применяется для выработки жировых смесей, так называемой «дегры», куда входят кроме моэллаона сало, рыбий жир и олеин. Дегра сообщает кожах гибкость, прочность, непроницаемость, она окисляется на воздухе и вызывает дополнительное ее замшевание.

Свойства высыхающих масел обусловлены присутствием в них глицеридов линолевой, элестеариновой и линоленовой кислот, а свойства жировых дубителей зависят от присутствия в жирах морских животных кислот терапиновой, арахиноновой и клупанодоновой.

Жиры при обработке перманганатом в ацетоновом растворе по способу Hilditch'a испытывают окисление только в случае наличия в их составе непредельных кислот. Дистеароолеин превращается в дистеароазелаин. Подобные новые глицерины содержат свободные карбоксилы, и, поэтому, они легко отделяются в виде щелочных солей от нейтральных глицеридов.

¹⁾ Villon. Fabrication des cuirs; Piedalla. Sur quelques microbes trouvées dans l'huile pendant l'opération de chamoisage. Comp. rend. Soc. biol. 65, 7 (1908).

Масло какао при обработке по способу Hilditsch'a дает пальмитостеароазелаин, т. е. оно содержит пальмитостеароолеин в количестве 36%.

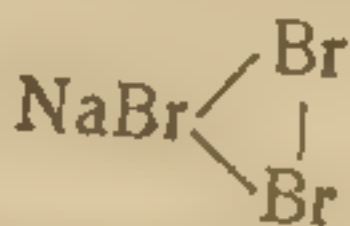
При окислении перманганатом касторового масла получается триазелаин в количестве 68%¹⁾.

7. Аналитическая характеристика жиров.

Жировые константы.

Для аналитической характеристики жиров пользуются целым рядом констант, или показателей, как физических, так и химических. К первым относятся: 1) показатель преломления n_D^{25} , устанавливаемый при помощи рефрактомера Abbé с прибором Wollny для обогрева; компенсатор и двойной отсчет дают числа, относимые к линии D (589); 2) удельный вес d_4^{25} , определяемый пикнометром; 3) диэлектрическая постоянная K_{∞} , определяемая по методу Nernst'a²⁾, т. е. определением смещения измерительного конденсатора при параллельном приключении пустого тигля, тигля с калибровочной жидкостью (бензолом) и тигля с маслом. Исходное положение конденсаторов устанавливается при минимуме звука в телефоне.

Из химических констант для характеристики жиров особое значение имеет показатель непердельности, для определения которого существуют следующие способы: 1) *Способ Гюбля*: насыщение непердельной связи хлористым иодом дает возможность выразить непердельное состояние жира иодным числом. Раствор иода (25 г) в спирте (500 куб. см) (раствор I) смешивается с раствором сулемы (30 г) в спирте (500 куб. см) (раствор II); происходит следующая реакция: $HgCl_2 + 4I \rightarrow HgI_2 + 2I_2$. 2) *Способ Валлера*: он состоит в прибавлении к спиртово-иодному раствору крепкой HCl для достижения большей стойкости реактива. 3) *Способ Вийса*: хлористый иод получается насыщением раствора иода в ледяной уксусной кислоте током хлора; 4) *Способ Гануа*: состоит в применении раствора бромистого иода в ледяной уксусной кислоте; 5) *Способ Маргошеса*: здесь берется раствор иода в спирте, и неизрасходованный после взаимодействия с раствором жира иод титруется обратнo тиосульфатом; 6) *Способ Роземунда*: он состоит в бромировании масла с пиридинсульфат-дибромидом, избыток последнего титруется обратнo мышьяковистой кислотой; 7) *Способ Кауфмана*: 3) иодное число определяется бромометрически, посредством раствора брома в метиловом спирте, насыщенном бромистым натрием; бром находится в растворе в виде трибромида:



по прибавлении KJ титруют выделившийся иод тиосульфатом, или без прибавления иодистого калия титруют избыточное количество брома с мышьяковистой кислотой, по реакции: $As_2O_3 + 2Br_2 + 2H_2O \rightarrow As_2O_5 + 4HBr$ с индикатором метилоранжем. 8) *Способ Фокина-Грюна*: непердельность устанавливается по количеству присоединившегося водорода при гидрировании жиров в присутствии палладия (число гидрирования). 9) *Способ роданометрический*⁴⁾ — место нахождения непердельной связи присоединяется группа родана — CNS. Родан присоединяется к олеиновой кислоте и только к одной из двух связей линолевой кислоты или к двум связям линоленовой кислоты. Если родановое

¹⁾ Lea; Chem. Zentralblatt I, 2000 (1929). S. Bougault и C. Schuster. Comp. rend. Acad. Sciences. 192, 953 (1931).

²⁾ Н. Каблук. Основные начала физической химии. Электрохимия 1922; Д. Добросердов Журнал Р. Ф. Х. Общ. 43, 1.

³⁾ Wizzoff. Einheitsmethoden; G. Kaufman. Chem. Umschau, 36, 158 1929. С. Юшкевич и Н. олов Бромометрический метод определения иодных чисел; Grün. Analyse der Fette. 1925. В Margosches. Die Jodzahlmethode und die Ueberjodzähl der Fette. Die chemische Analyse, 25 Band 1927. J. Ralls. Journ. Am. Chem. Soc. 56, 121 (1934) (микрометод определения иодного числа).

⁴⁾ Berichte deutschen Chem. Ges., 62 392 (1929).

число выше 90, то пр...
левая не дают выше...
ородовой и бехенолов...
роданометрическое ис...
половину настоящего...
новой кислоты состав...
Внутренним иодны...
из жира непердельны...
вблизи от карбоксила...
чество. Ненасыщенные...
что имеет место в бол...
смеси непердельных ж...
число или количество...
Определение непер...
помощи перуксусной н...

которая готовится...
и перекиси водорода...
уксусной кислоте при...
в раствор иодистого ка...
S. Bertram определя...
к 1 грамму масла (ртут...
ное и иодное числа, оп...
совпадение между собо...
Кроме вышеуказанн...
личество ацетильных гру...
личество в нем окислис...
кого кали, получаемых...
спиртовых гидроксидов...
тинова, основанному на



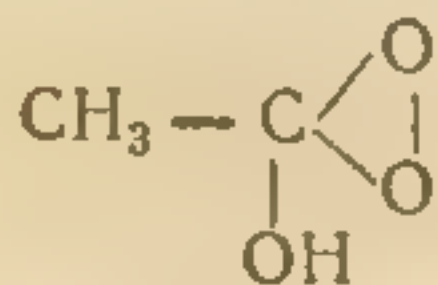
При анализе жиров...
бодных жирных кислот...
глицерола, точки плавл...
отверждения жира, коли...
Количественное разд...
мленного жира дости...
основан на том, что сви...
в эфире, тогда как сви...
Гольде показал, что соли...
разделения предельных...
заключается в том, что ж...
ние подвергаются бром...
эстеры; затем смесь эсте...
эстеры не перегоняются...
ированию с цинком и...
предельные жирные кис...
творимы в петролейном...
тетрабромида, растворим...
жирных кислот растворим...
растворимы (Грюн и...
жидких кислот, раствор...
разделение непердельных...
дробной кристаллизации...
Смесь предельных кисл...
в хлорангидриды; послед...

¹ Chem. Zentralblatt.
² Helvetica chem. act.

число выше 90, то присутствует линоленовая кислота, ибо олеиновая и линолевая не дают выше 90. Тройная связь не реагирует с роданом напр., со стероловой и бехеноловой кислотой. По родановому числу может быть вычислено роданометрическое иодное число, которое для линолевой кислоты составляет половину настоящего иодного числа; роданометрическое иодное число линоленовой кислоты составляет две трети настоящего иодного числа.

Внутренним иодным числом жира называется иодное число выделенных из жира непредельных жирных кислот. Если непредельная связь находится вблизи от карбоксила, то иода присоединяется менее, чем эквивалентное количество. Ненасыщенные кислоты мало склонны к замещению водорода иодом, что имеет место в большей степени у предельных кислот. Для характеристики смеси непредельных жирных кислот имеет значение также гексабромидное число или количество гексабромида, получаемого из 100 жирных кислот.

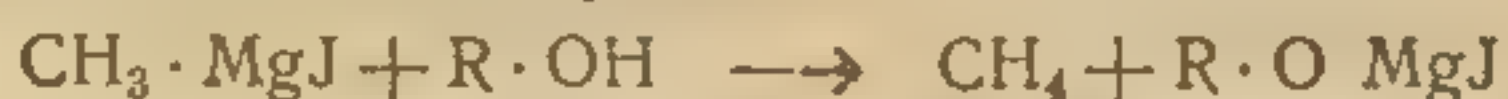
Определение непредельности жира по Smith'y¹, можно производить при помощи перуксусной кислоты:



которая готовится из уксусного ангидрида, содержащего 1% H_2SO_4 и перекиси водорода. Раствор нормальной перуксусной кислоты в ледяной уксусной кислоте прибавляют к маслу, затем спустя 16 часов вливают в раствор иодистого калия и титруют с тиосульфатом.

S. Bertram определяет количество мг уксуснокислой ртути, присоединяемой к 1 грамму масла (ртутное число); избыток ртути титруют $\frac{1}{10}$ NH_4CNS . Ртутное и иодное числа, определенные в сезамовом, соевом и льняном маслах, дали совпадение между собою.

Кроме вышеуказанных показателей определяют: *ацетильное число*, т. е. количество ацетильных групп в ацетилированном жире, что дает указание на количество в нем оксикислот; *гидроксильное число*, или число миллиграммов едкого кали, получаемых при омыливании ацетилированного жира. Количество спиртовых гидроксидов в жирных alkohолях определяется по способу Церветтинова, основанному на реакции Гриньяра:



При анализе жиров производятся еще определения: кислотности или свободных жирных кислот, числа омыления, количества неомыляемых, содержания глицерола, точки плавления жирных кислот (титр жирных кислот) до и после отверждения жира, количества летучих жирных кислот.

Количественное разделение предельных и непредельных жирных кислот омыленного жира достигается несколькими путями: 1) *Способ Варентрана* основан на том, что свинцовые соли жидких (непредельных) кислот растворимы в эфире, тогда как свинцовые соли предельных кислот в эфире нерастворимы. Гольде показал, что соли лантана или таллия являются более пригодными для разделения предельных кислот от непредельных; 2) *Способ Грюна и Янко* заключается в том, что жирные кислоты переводятся в этиловые эстеры; последние подвергаются бромированию, причем бромируются только непредельные эстеры; затем смесь эстеров перегоняют при сильном вакууме; бромированные эстеры не перегоняются, их промывают раствором соды и подвергают разбромированию с цинком и спиртом в присутствии HCl ; полученные при этом предельные жирные кислоты перегоняют. Твердые гекса- и октобромиды нерастворимы в петролейном эфире, они таким образом отделяются от твердого тетрабромида, растворимого в петролейном эфире. 3) Калийные соли жидких жирных кислот растворимы в ацетоне, а калийные соли твердых жирных кислот нерастворимы (Грюн и Янко). Можно также использовать магниевые соли жидких кислот, растворимые в 90% спирте; 4) *Способ Escher'a*² имеет в виду разделение непредельных жирных кислот, трудно осуществимое посредством дробной кристаллизации солей или фракционированной дестилляцией эстеров. Смесь предельных кислот превращают при помощи хлористого тионила SOCl_2 в хлорангидриды; последние растворяют в дихлорметане CH_2Cl_2 и прибавляют

¹ Chem. Zentralblatt, 11, 1063 (1930).

² Helvetica chem. acta, 12, 27.

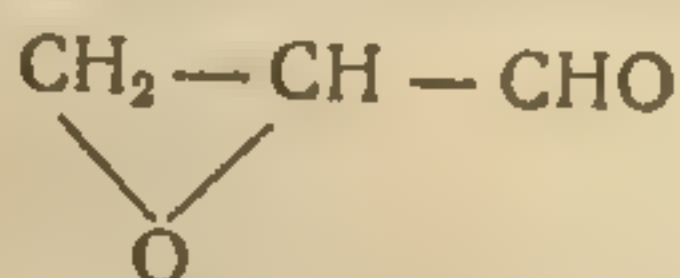
к амидоазобензолу; происходит конденсация, ведущая к образованию кристаллических дериватов, которые разделяются дробной кристаллизацией

$$\text{C}_{17}\text{H}_{35} \cdot \text{COCl} + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{HCl}$$

Для конденсации можно взять также хлорангидриды бромированных жирных кислот с амидоазобензолом или амидоазопараксиллом, с β -нафтиламино и подобными соединениями.

8. Изменение жиров при хранении. Прогорькание жиров.

Нейтральные жиры, не содержащие непредельных триглицеридов при хранении не испытывают глубоких изменений, иначе дело обстоит с непредельными жирами. Они под влиянием кислорода воздуха окисляются, при чем образуются различные вещества, как например, альдегиды, кетоны, летучие кислоты, а главным образом гептиловый альдегид и эпигидринальдегид



происшедший из глицерола¹⁾. Наличие альдегидов в прогорклых жирах обнаруживается целым рядом цветных реакций, как например, с метафенилендиамином, с парабромфенилгидразином, с флороглюцином, с дифенилкарбазидом, с фуксинсернистой кислотой. Жир, содержащий 0,01% эпигидрин-альдегида, непригоден в пищу. В старых прогорклых жирах содержание эпигидринальдегида на 100 г может составлять 20 мг и иногда доходит до 400 мг. Однако прогорькание и образование эпигидрин-альдегида не идут параллельно. Прибавление к жиру антиоксигенных веществ, как то α и β нафтола, резорцина, гваякола, тимола, креозота, сафрола, нитрофенола, гидрохинона, хинона и др. вроде коричной, салициловой, ацетилсалициловой кислот, отчасти предохраняет жиры от самоокисления (Smith и Word)²⁾.

В старом кокосовом жире был найден метилонилкетон, в старом сурепном масле, содержащем диэруцин (диглицерид), глицериновый альдегид и диоксиацетон. При аутоокиссации олеиновой кислоты образуются энантиловый альдегид, энантиловая, азелаиновая, себаиновая, субериновая, уксусная, масляная и муравьиная кислоты. В олеине иногда образуется лактон γ -оксистеариновой кислоты, вызывающей самовоспламенение олеина (при содержании 0,05%).

Химические окислители, как напр., щелочной перманганат, превращают олеиновую кислоту в диоксистеариновую, в кетооксистеариновую, дикетостеариновую и глутаровую, гептиловую, субериновую, пимелиновую, азелаиновую кислоты (хромовый ангидрид). Гидроперекись бензоила дает окись олеиновой

¹⁾ Pritzker и Jungkuz. Zeit. Unt. Lebensmitt. 52, 195 (1926); 54, 242, 57, 419 (1921). Chem. Ztg. 57, 895 (1933); Analyst 57, 466 (1932) S. Kogracz. Zeit. Unt. Lebensmitt. 67, 75 (1934). Grossfeld. Zeit. Unt. Lebensmitt. 61, 374 (1928); Issoglio. Ann. Chem. appliquée, 1918, 18. K. Taüfel u Sadler. Zeit. Unt. Lebensmitt. 67, 268 (1934).

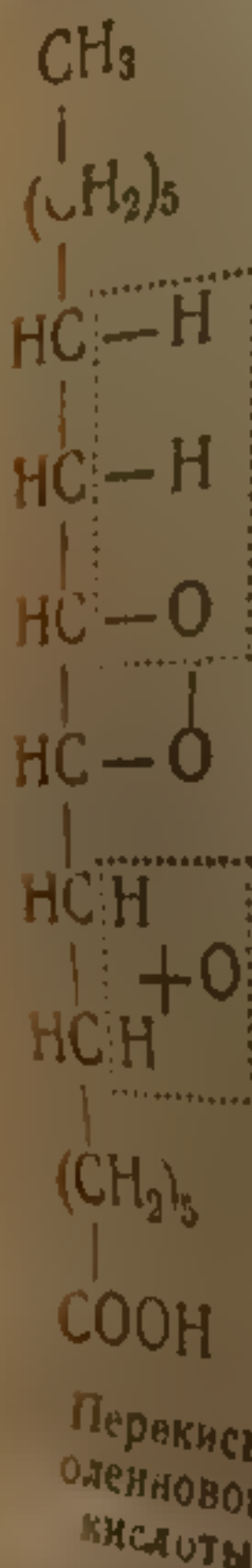
²⁾ Ind. Engin. Chem. 18, 691 (1926); Mattill. Journ. Biol. Chem. 90, 141 (1931). Ручкин. Прогорькание жиров. Г. Селибер. Образование и разложение жиров микроорганизмами, 1926.

кислоты, озон да
и Вейсбергу прох

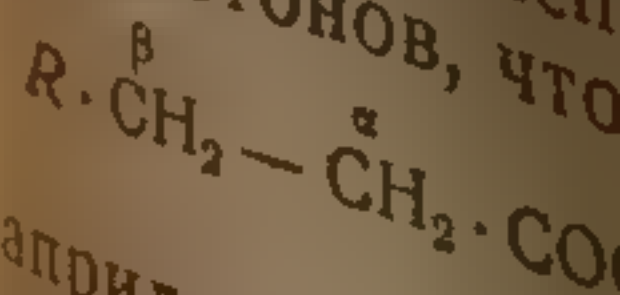
$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$
 $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$

Олеиновая кн

Но аутоокиссация
гласно схеме Паун

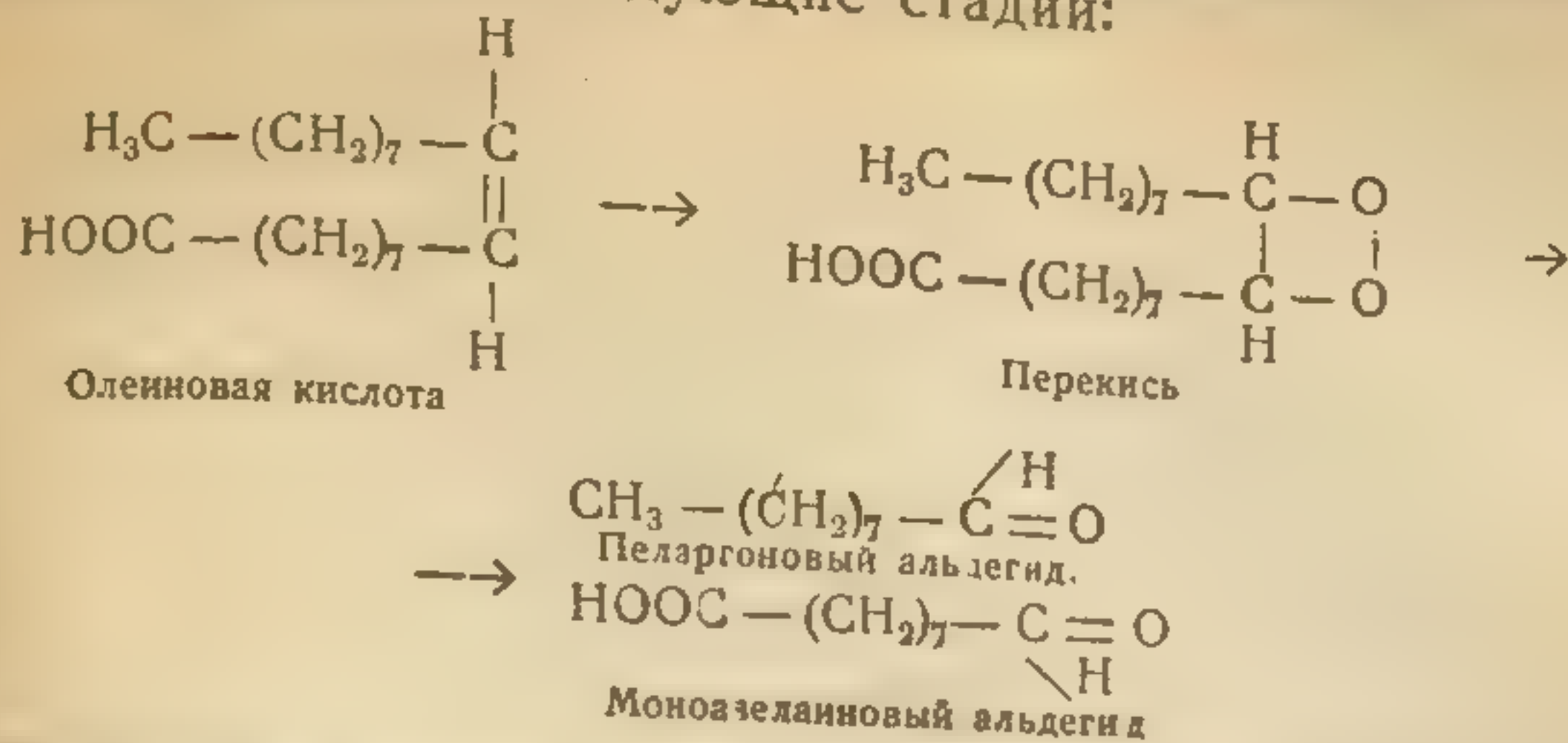


Иногда аутоокси
дельных жирных к
Большое участ
жиров принимают
ражении BaCl_2 fluo
горьклым, приобре
альдегиды. Penicil
метилкетон, что

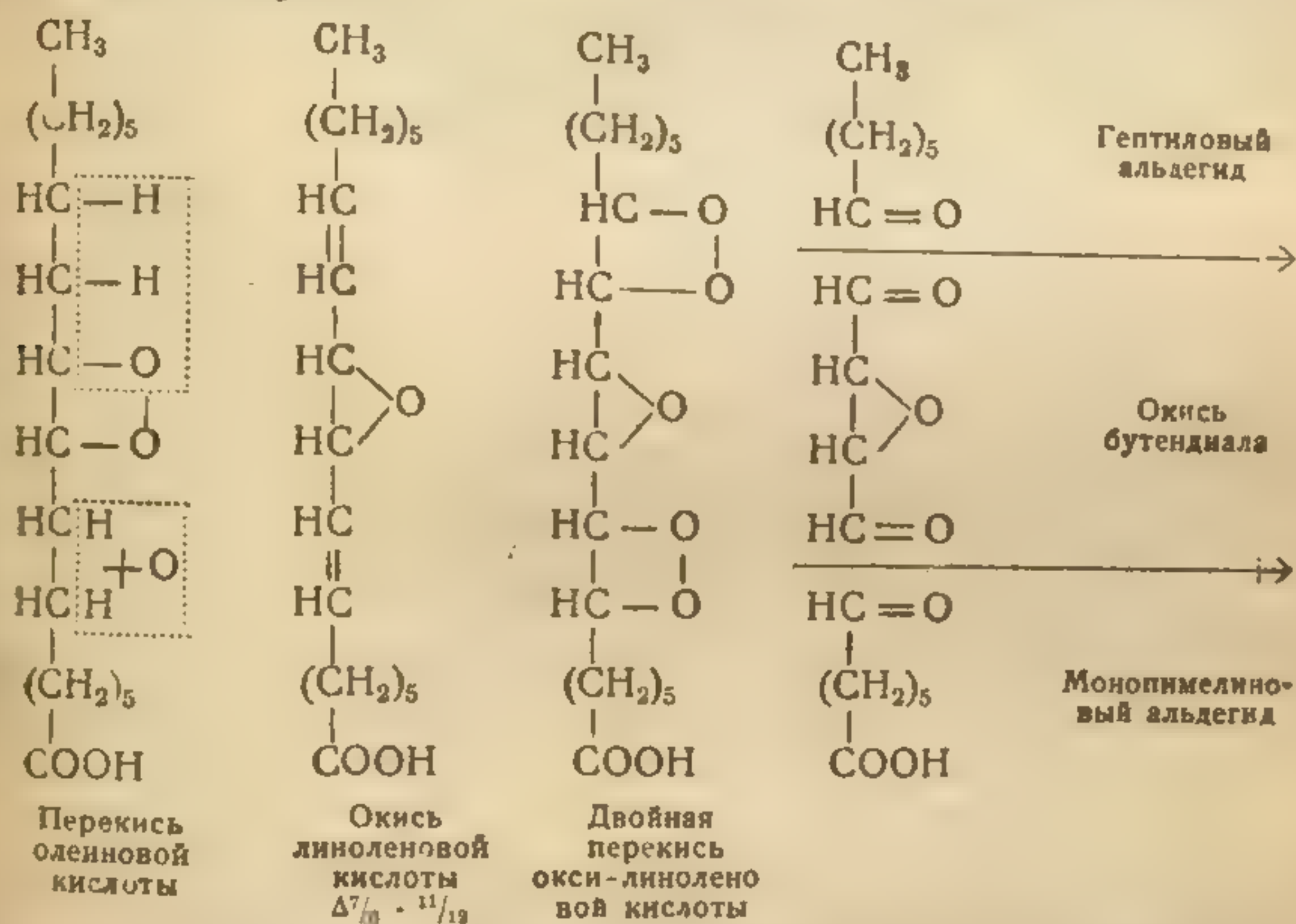


Каприловая кисло
гептилкетон, лау
наблюдается раз
и жирных кислот
образование слож
ственную аромати
Среди микроор

кислоты, озон дает озонид. Процесс аутооксидации по Энглеру и Вейсбергу проходит следующие стадии:

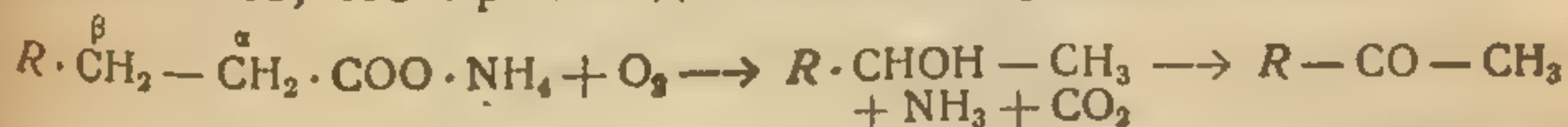


Но аутооксидация может пойти и другим путем, например, согласно схеме Паунка:



Иногда аутооксидация влечет за собою полимеризацию непредельных жирных кислот.

Большое участие в окислении, разложении и прогорькании жиров принимают бактерии и плесени. Коровье масло при заражении *Bac. fluorescens* или *Bac. prodigiosus* становится прогорьклым, приобретает запах масляной кислоты, дает реакции на альдегиды. *Penicillium glaucum* разлагает масло с образованием метилкетонов, что происходит согласно реакции Dakin'a



Каприловая кислота дает метиламилкетон, каприновая — метилгептилкетон, лауриновая — метилнонилкетон, и т. д. Иногда наблюдается разложение жира без отщепления глицерола и жирных кислот. Некоторые бактерии (*Mycoderma*) вызывают образование сложных эфиров (например, этилбутирата) и искусственную ароматизацию жира при его разложении.

Среди микроорганизмов многие не способны расщеплять жиры.

Не расщепляют: молочнокислые, *Bac. bulgaricus*, *Bac. caucasicus*, *Bac. Delbrücki*, *Tyrotrix*.

Расщепляют жиры: *Oidium lactis*, *Pennicillium glaucum*, *Mucor*, *Bac. fluorescens liquefaciens*, *Lipobacter*, термофилы, *Bac. lipolyticum*, *B. aerogenes*, *B. coli*, *B. typhi*, *B. tbc.*, *Bac. prodigiosus*, *Vibrio Metschnikowi*, *Torula*, пневмококки, стафилококки, *Bact. aliphaticum liquefaciens*, парафиновые бактерии.

Жиры, содержащие в своем составе высоконепредельные триглицериды при действии кислорода воздуха испытывают окислительную полимеризацию; на поверхности такого масла появляется нерастворимая в эфире линоксиновая пленка; такие масла называются высыхающими и служат для приготовления олифы. Сюда относятся льняное, конопляное, подсолнечное, соевое, рыжиковое, ореховое и др. Тунговое масло из семян китайского дерева *Aleurites cordata* затвердевает, не поглощая кислорода, вследствие изомеризации и полимеризации непредельных кислот. β -олеостеарин тунгового масла (из *Aleurites Fordii* и *Aleurites cordata*) превращается, при действии кислорода, в дипероксид, который затем перегруппировывается в монопероксид кето-окси-глицерида (R. Morrell и S. Marks). Полимеризация касторового масла, происходящая при нагревании его, не сопровождается затвердеванием¹⁾.

9. Жирообразование.

Жирообразовательный процесс²⁾. В растительных, животных и микробных организмах жиры возникают за счет белков и глюкоидов; кроме того наблюдается обратный процесс превращения жиров в глюкоиды³⁾.

При созревании маслосемян глюкоза превращается в жирные кислоты, глицерол и триглицериды (Соссюр, Леклер дю Саблон), при проростании маслосемян масла преобразуются в крахмал и глюкозу (Сакс).

Жир во многих случаях является запасным веществом, которое растение накапливает в период своего наибольшего развития, при образовании органов размножения. У грибов жир образуется за счет сахара. *Aspergillus niger* накапливает жира иногда до 12,1% в течение 12 дней вегетации на 4,7%-ом растворе инверта. *Eurotiosis* в течение 8 дней создает 16,3% жира, считая на сухое вещество. Состав жира меняется в течение жизни грибка; а именно, происходит увеличение количества глицеридов и непредельных кислот.

¹⁾ Прибавление полимерного тунгового масла в количестве 25% к льняному маслу превращает льняное масло в студень Н. Wolf. Kolloid. Zeit. 27, 185 (1920).

²⁾ С. А. Иванов. Учение о растительных маслах, 1925. Е. Богданов. О прямом и косвенном участии белков в образовании жира, 1909. Journ. Soc. chem. Ind. 50; Transactions 27 (1931); Haehn и Kintoff Beitrag über den chem. Mechanismus d. Fettbildung aus Zucker. Chemie d. Zelle und Gewebe, 1925.

³⁾ Плесневые грибки, разрушая целлюлозу, синтезируют жиры из глюкоидов. При распаде отмерших плесеней их жирные кислоты превращаются в ископаемые угли (H. Schrader). Азотистые вещества, находящиеся в составе углей, возникают из продуктов конденсации альдоглюцидов с аминокислотами, происходящими из белков.

Если мицелий, вырванный из 2% сахара, разрезанной кислотой, то он содержит жир в Дрожжи и Endomyc. Жир, получаемый из дрожжей, выделяется из клеток трудно; в дрожжах жира на эфирах, напр., валерианового, дрожжевого жира применяющегося, содержащий рибитин. Усвояемость жира при травоядных животных она ушей целлюлозные оболочки, которые могли бы служить эргостерола. См. глава VIII.

Значительное обогащение спиртовой среде спиртового жирообразования.

Д. Прянишников на процесс образования жира.

Превращение сахара в образ: 1) глюкоза расщепляется в глюкозу и ацетальдегид при спиртовом брожении.

3) Ацетальдегид, испытывая окисление, дает β -оксипропаналь, который окисляется в кислоту; 5) глицерин и волорода и смежного непредельных кислот; предельные высшие жирные кислоты фиксируются с глицеролом.

Если не происходит окисления высших алдольных спиртов, то они дают с жирными кислотами сложные эфиры.

Penicillium spiculisporum и *Aspergillus niger* образуют карбоксипентадекановую кислоту.

$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{COOH}$

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_1-\text{COOH}$

$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$

$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$

$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$

$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$

$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$

$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$

$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$

$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$

$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$

$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$

$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$

$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$

$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$

$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$

$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$

Если мицелий, выросший на растворе, содержащем 1% белка и 2% сахара, разрезать и перенести в 1%-ный раствор фосфорной кислоты, то он спустя 4 недели теряет $\frac{5}{6}$ своего веса, а содержание жира в нем увеличивается с 18,5% до 50,5%.

Дрожжи и *Endomycetes vernalis* могут служить для добывания жира из сахара путем жирового брожения (Надсон).

Жир, получаемый из дрожжей и *Endomycetes vernalis* (Lintner), чрезвычайно трудно выделяется из клеток даже при растирании с песком и извлечении эфиром; в дрожжах жира находится около 18—25%. Жир богат летучими кислотами, напр., валериановой. Он растворим в спирте. Спиртовые растворы дрожжевого жира применяются как слабительное средство; это так называемый церолин, содержащий рицинолеву кислоту.

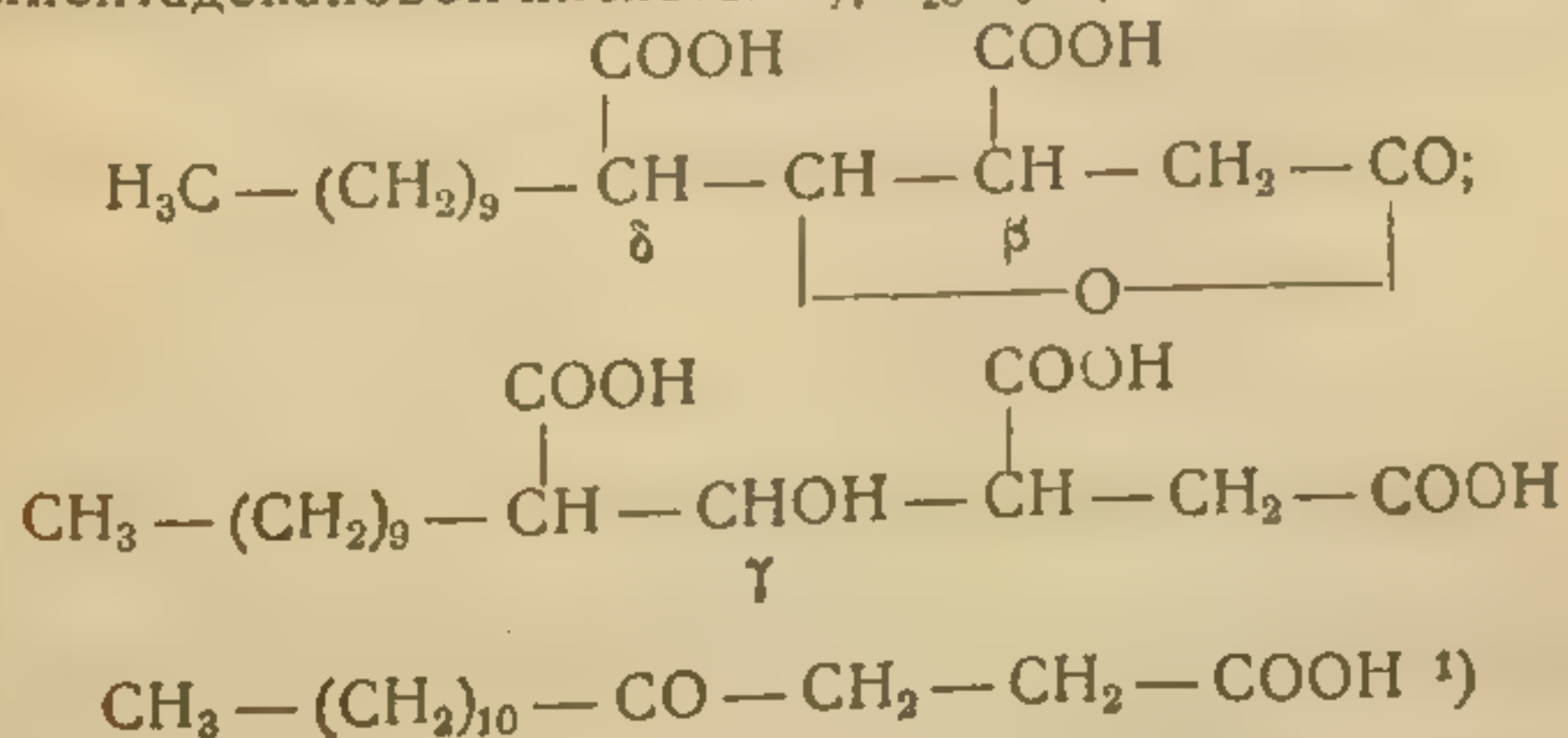
Усвояемость жира при даче жировых дрожжей у собаки равна 60%, у травоядных животных она достигает 90%, вследствие наличия цитазы, растворяющей целлюлозные оболочки. Жир дрожжей богат также стеролами (Weichert), которые могли бы служить источником провитаминов; он содержит до 0,2% эргостерола. См. глава VIII.

Значительное обогащение жиром наблюдается при наличии в вегетативной среде спирта, действующего как токсической стимулятор жиробразования (Дюбакье). Ожирение происходит также при большом избытке сахара и при недостатке белковых веществ.

Д. Прянишников находит некоторую общность между процессом образования жира и процессом алкогольного брожения. Превращение сахара в жир можно представить себе следующим образом: 1) глюкоза распадается на глицериновый альдегид, (глицераль) который затем дает метилглиоксаль, пирувиновую кислоту и ацетальдегид при спиртовом брожении сахара. 2) Одновременно часть глицеринового альдегида восстанавливается в глицерол. 3) Ацетальдегид, испытывая ряд последовательных алдольных уплотнений, дает β -оксибутиловый альдегид, триоксиоктиловый альдегид, гептаоксигексадециловый альдегид; 4) последний окисляется в кислоту; 5) происходит отщепление воды за счет ОН и водорода в смежного с ним углеродного звена с образованием непредельных кислот; 6) последние гидрогенизируются и дают предельные высшие жирные кислоты; 7) жирные кислоты эстефицируются с глицеролом.

Если не происходит образования глицерола из глюкозы, то высшие алдольные оксиальдегиды, редуцируясь в жирные спирты, дают с жирными кислотами восковые эфиры.

Penicillium spiculisporum Lehman образует из глюкозы лактон γ -окси- β - δ -дикарбоксипентадекановой кислоты: $C_{17}H_{26}O_6$ и γ -кетопентадекановую кислоту:



¹⁾ P. Clutterbuck, H. Raistrick, M. Rintoul. Philos. Trans. Roy. Soc. London, Serie B. 220. I. 1931. H. Sobotka и D. Glick. Journ. biol. Chem. 105, 199, 221 (1934).

Обратный процесс превращения жира в сахар (при прорастании маслосемян) идет предположительно по следующим путям: 1) обмыливание жира на глицерол и например, на пальмитиновую кислоту; 2) последняя испытывает Вагнер-Кнооповское β-окисление с образованием уксусной кислоты и гептиловой кислоты: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$; 3) последняя по реакции Dakin'a превращается в норбутилметилкетон $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$; 4) этот кетон, нагружаясь окси-группами, превращается в кетосахар (фруктозу); 5) из него путем полимеризации происходят полисахариды крахмала.

В культурах *Penicillium glaucum* Штеркле получил из капроновой кислоты метилпропилкетон, из каприловой кислоты — метиламилкетон и т. д.

Бутилметилкетон при отщеплении воды переходит в 2-оксигексен, а по присоединении воды из оксигексена образуется гликоль; из него при отщеплении воды возникает непредельный спирт, который затем, присоединяя два гидроксильных по месту двойной связи, превращается в триоксигексан; процесс этот идет таким же образом далее до образования глюкоидного алкоголя, который затем может преобразоваться в кетозу или альдозу.

10. Липолитические ферменты и ингибиторы (запретители).

Процесс расщепления триглицеридов на жирные кислоты и глицерол, а также обратный процесс синтеза триглицеридов из глицерола и жирных кислот осуществляется при помощи ферментов, так называемых эстераз, или липаз¹⁾. Расщепление и синтез глицерино-фосфорной и глюкоидо-фосфорных кислот осуществляется фосфатазой, расщепление и синтез фенилосерных кислот — сульфатазой, а расщепление в лецитине холина происходит при посредстве липидазы.

Обратимость энзимдействия по отношению к липазе была установлена К. Armstrong'ом и Gosney, по отношению к мальтазе Crofft Hill'ем, по отношению к глюкозидазам Bourquelot и Bridel'ем.

Так как энзимные процессы всегда происходят при большом разбавлении субстрата, а жиры в воде нерастворимы, то для приведения жира в состояние разбавления, он должен быть эмульгирован, что достигается в кишечном канале при помощи желчных кислот. Главным отличием энзимов от неорганических катализаторов является отношение их к температуре наиболее благоприятной для реакции. Энзимы весьма чувствительны к температуре, и кроме того они выполняют предназначенную им реакцию при низком биологическом оптимуме температуры ($25^{\circ} - 38^{\circ}$). Аналогичная реакция в присутствии неорганических катализаторов требует высоких температур, а именно, свыше 100° и 200° . Каталитические реакции могут быть стимулированы в смысле их ускорения и в смысле снижения их температурного оптимума при наличии особых веществ, действующих уже и весьма

¹⁾ Bayliss, The Nature of Enzymes; M. Schoen, Fermentationsprobleme.

малых дозах, называемых активаторами или стимуляторами. Таким стимулятором для липазы служат эмульгирующие жир желчные кислоты: они играют роль киназы или кофермента у других энзимов или роль промоторов у неорганических катализаторов. Полипептиды способны ускорять действие липазы из панкреаса на бутирин, при чем строение полипептида не имеет значения. Липаза, выделенная из печени, почек и сыворотки не активируется полипептидами (E. Abderhalden и W. Geidel).

Панкреатическая липаза испытывает инактивирование при нагревании до 65° в течение 10 минут: желчные кислоты ускоряют инактивацию липазы при нагревании. Трипсин вместе с энтерокиназой разрушает липазу, что говорит в пользу ее протеиновой природы. С другой стороны, альбумин предохраняет липазу от нагревательного разрушения. Глюциды (глюкоза, сахароза, мальтоза) вызывают стабилизацию панкреатической липазы.

Освобождение липазы от примесей достигается двукратной адсорбцией гидратом окиси алюминия и элуированием смесью глицерола, воды и аммиака.

Как показал Dakin, а затем Murrey и King, эстераза печени расщепляет *d*-этил-миндальный эфир легче, чем рацемат этил-миндального эфира; так же ведет себя липаза желудочного сока. Липаза печени легче расщепляет левую форму, чем правую форму упомянутого выше эфира. Обмыливание липазой из печени этилбутирата, этилпропионата, этилацетата, бутилацетата замедляется в присутствии фенилметилкарбинола $C_6H_5-CHON-CH_3$, метилгексилкарбинола и т. п. веществ асимметрической конфигурации, являющихся *ингибиторами* (запретителями) *энзимодействия*.

Оказывается, что правая, левая и рацемическая формы ингибитора влияют в различной степени на скорость гидролиза этил-бутирата липазой.

Стрихнин влияет на конфигурационную специфичность эстеразы из человеческой печени при расщеплении рацемического этилового эфира миндальной кислоты, а также при гидролизе *d*-метилминдалата (Bamann и Laeverenz).

Метилуретаны гидрокси-бензил-диметиламина, и т. п. обладают физиологическим действием подобным физостигмину. Они оказывают ингибирующее действие на эстеразу печени при обмыливании ею трибутирина. Ингибиторное действие обнаруживается в весьма малых концентрациях. Хлоргидрат диметиламинофенилового эфира метилкарбаминовой кислоты вызывает ингибицию в размере 50% при гидролизе трибутирина эстеразой печени при разведении ингибитора 1 на 500 миллионов ¹).

Доступность активной группы влиянию ингибитора должна определяться степенью ингибиторной силы (ингибиторное или запретительное число) различных соединений, например, алифатических спиртов.

Степень дисперсности протеинового комплекса, характерная для активного состояния энзимов, отражается на отношении энзима к ингибитору.

Эстераза из овечьей печени, при действии на этилбутират испытывает нарастание ингибиции под влиянием первичных спиртов с увеличением длины цепи гомологов.

Ингибиторное действие 7 изомеров амилового спирта показывает, что ОН-группа является пунктом атаки ингибитора на энзим, вызывая стерическое торможение. Фенилэтилкарбинол имеет число ингибиции в 96,9, тогда как вторичный бутиловый спирт только 1,9.

Стерическое торможение в образующемся энзимо-комплексе больше, чем в самом ингибиторе (запретителе).

Продукты каталитической (энзимной) реакции или другие вещества дают комбинации с активными каталитическими группами.

ТАБЛИЦА 42
Ингибиция эстеразы спиртами.

Название спирта	Количество молей, дающее 25% ингибиции, умноженное на 10^{-6}	Ингибиторное число
Метиловый	436,0	1,
Этиловый	143,0	3,1
Пропиловый	53,0	8,2
Бутиловый	37,0	11,6
Амиловый	9,0	48,4
Гексиловый	4,9	89,0
Гептиловый	1,8	242,0
Октиловый	0,9	459,0
Нониловый	0,5	838,0

25% ингибиции метиловым спиртом принимается за единицу ингибиции. Ингибиция (запрещение) эстеразы из овечьей печени различными веществами показана в следующих таблицах ¹⁾:

ТАБЛИЦА 43
Ингибиция (запрещение) эстеразы различными органическими соединениями.

Колич. 10^{-6} молей, вызывающее 25%-ную ингибицию			Колич. 10^{-6} молей, вызывающее 5%-ную ингибицию		
Ингибитор	Кол. молей	Число ингибиции	Ингибитор	Кол. молей	Число ингибиции
Амилцианид	0,6	727,0	Фенилиодид	2,0	218,0
Амилиодид	1,3	335,0	Фенилбромид	3,5	125,0
Амилнитрит	3,8	115,0	Фенол	9,6	45,4
Амилмеркаптан	6,1	71,5	Фенилхлорид	11,4	38,2
Амилбромид	7,4	58,6	Нитробензол	12,0	36,3
Амиловый спирт	9,0	48,4	Фенилцианид	12,5	34,9
Амилхлорид	11,4	38,2	Толуол	26,0	16,8
Метилбутилкетон	17,6	24,7	Бензамид	100,0	4,4
Капронамид	50,9	8,6	Анилин	115,0	3,8
Амиламин	160,0	2,7			

¹⁾ D. Glick и C. King. Journ. biol. Chem. 95, 477 (1932).

Ингибиторное (запретительное)

Алкоголи

Нор-амиловый

Изо-амиловый

Вторичный бутил-карбинол

Норпропилметилкарбинол

Диэтилкарбинол

Изопропилметилкарбинол

Вторичный амиловый спирт

Энзимы (активными)

Химическая и стереохимическая системы (Michaelis-Menten)

Химическая и стереохимическая системы (Michaelis-Menten)

Химическая и стереохимическая системы (Michaelis-Menten)

Химическая и стереохимическая системы (Michaelis-Menten)

Химическая и стереохимическая системы (Michaelis-Menten)

Химическая и стереохимическая системы (Michaelis-Menten)

Химическая и стереохимическая системы (Michaelis-Menten)

Химическая и стереохимическая системы (Michaelis-Menten)

Химическая и стереохимическая системы (Michaelis-Menten)

Химическая и стереохимическая системы (Michaelis-Menten)

Химическая и стереохимическая системы (Michaelis-Menten)

Химическая и стереохимическая системы (Michaelis-Menten)

Химическая и стереохимическая системы (Michaelis-Menten)

Химическая и стереохимическая системы (Michaelis-Menten)

Химическая и стереохимическая системы (Michaelis-Menten)

Химическая и стереохимическая системы (Michaelis-Menten)

Химическая и стереохимическая системы (Michaelis-Menten)

Химическая и стереохимическая системы (Michaelis-Menten)

ТАБЛИЦА 44

Ингибиторное (запретительное) действие различных изомеров амилового спирта на эстеразу.

Алкоголи	Строение	Количество молей, нужное для достижения ингибиции ■ 25%, умножен. на 10^{-6}	Ингибиторное число
Нор-амиловый . .	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$	9,0	48,4
Изо-амиловый . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	17,0	25,7
Вторичный бутил-карбинол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	20,0	21,8
Норпропилметил карбинол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	40,0	10,9
Диэтилкарбинол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	55,0	7,9
Изопропилметил карбинол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	83,0	5,7
Третичный амиловый спирт	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	315,0	1,4

пами энзимов (активными центрами) и образуют обратимые равновесные системы (Michaelis и Menten).

Химическая и стерео-химическая специфичность энзимов обусловлена возникновением промежуточных нестойких соединений активных групп с субстратом ¹⁾. Алкалоиды, хлороформ, иодоформ, формальдегид, кетоны, кето-карбоновые кислоты, эстеры и вторичные спирты могут комбинироваться с эстеразами и липазами и ингибировать их активность, образуя комплексы между энзимом и ингибитором, отвлекая этим самым энзим от субстрата. Специфичность эстераз по отношению к оптическим изомерам указывает, что существуют сочетания между тем или иным антиподом и энзимом (Murray и King) ²⁾.

Помимо энольного строения имеет значение также химическая природа органических групп, образующих активные или сорбционные центры в эстеразах (Falk) ³⁾.

¹⁾ Biochem. Journ. 24, 190. (1930). B a m m a n. Ber. deut. chem. Ges. 62, 1538 (1929); A m m o n. Fermentforschung, 11, 459 (1930). R o n a и A m m o n. Biochem. Zeitschr. 181, 49 (1927).

²⁾ Proc. Nat. Acad. Sc. 2, 557 (1916). D. Glick и C. King. Journ. biol. Chem. 94, 497 (1931).

³⁾ Biochem. Journ. 24, 190 (1930).

Образование комплексного энзимсубстрата и энзимингибитора обусловлено двумя факторами: 1) имеет место взаимодействие при растворении одного вещества с определенным нестойким соединением, в другом; 2) образованием соединений или двойным солям при участии оксидов, валентностей и при посредстве таких групп как кетоны, альдегиды, спирты, нитрилы, галлоидные алкилы. Сродство энзимов с подобными веществами дает некоторые указания относительно природы самих энзимов. Есть данные предполагать наличие длинной углеводородной цепи в активной части энзимного строения эстераз.

Биодинамические превращения липидов в легких и в печени
Фиксация, превращение и разрушение липидов

Фиксация, превращение и разрушение жиров происходят в печени и в легких¹⁾. Легкое при асептическом автолизе разрушает жир и сахар, подобно тому как это производит печень. В легком допускают наличие особого энзима липодиеразы (J. Nitzescu и G. Benetato)²⁾. Венозная кровь, проходя через легкое, приобретает свойство разлагать жиры и в присутствии кислорода; был выделен энзим, обмыливающий оливковое масло. Легкое способно также разлагать лецитин и холестерол, заключая в себе энзимы лецитиназу и холестеролитическое действие легких происходит под влиянием (индуцируется) внутренней секреции поджелудочной железы (инсулина); оно исчезает после экстирпации поджелудочной железы и возникает при инъекции инсулина.

Фосфатиды, сопровождающие жир печени, весьма легко окисляются при доступе воздуха и поэтому играют большую роль в процессах внутриклеточных аутооксидаций. Лецитин, фиксируя жирные кислоты, подвергает их окислению. О. Loew рассматривает лецитин как химическую машину, предназначенную для сжигания жирных кислот. То же самое, повидимому, имеет место в легких. Биодинамические превращения жира и сахара тесно связаны между собой. Например, организм диабетика, утративший способность преобразовать глюкозу в глюкоген, а также способность разлагать сахар, не обладает также потенцией преобразования сахара в жир. То количество сахара, которое в сутки выделяет диабетик с мочой, здоровый организм как раз превращает в жир³⁾.

11. Выделение и очистка жиров.

Для технического выделения масла из маслосемян применяются следующие способы: 1) механический, или измельчение и прессование, холодное и горячее, после нагревания мезги при 60° — 90° (обжарка); 2) экстракционное — извлечение мезги жиром.

1) Адипозные ткани содержат дегидрогеназу, которая действует на высшие жирные кислоты, либо вызывая окисление их по месту нахождения двойных связей, либо вызывая отщепление пары водородных атомов и образование новых двойных связей (G. Quagliariello) Atti accad. Lincei. 16, 552 (1932).

²⁾ Bull. chim. biol. 12, 827 (1930).

³⁾ E. L a m b l i n g. Précis de biochimie. 1925. 419; J. E f f r o n t. Catalyseurs dans la vie et industrie.

растворителями; 3) биологические растительных клеточек прорабатывается и диффундирует в масло¹⁾.
Для выделения жиров животного происхождения выварка мяса в автоклаве с поч...

раствор растительных
бождается и диффу
масло¹).
Для выделения жиров
ниущественно выварка ма
вления или в автоклаве
(подкожная клетчатка, поч
свыше точки плавления
последние варят в автокл
слабым раствором соды;
раствор, жир вспл
ают в виде ос

Успешное и быстрое
тается замочкой их до 20
в течение 10 минут (способ
исходит полное свертыван
подобную массу.

При прессовальном способе важным преимуществом является фракционированного выделение 20% наличного масла, чистотой; первое и второе мезги при 60° дает пищевое масло, а последующая экстракция (до 10% жира) бензином по семям; остается масса, состоящая из семян (называемый шрот), содержащий

При всех способах выщелачивания осадков содержатся примеси, встречающиеся в природных водах. При всех способах выщелачивания осадков содержатся примеси, встречающиеся в природных водах.

К первой категории относятся продукты, адсорбирующиеся к веществам, танины, камеди, альбины, кислоты и др.; ко второй — окислоты, глины и др.; к третьей — продукты, адсорбирующиеся к веществам, танины, камеди, альбины, кислоты и др.

...глицерол, ...
...категории при
...направлений, например, запах олиф
...гнили, запах
...рафинированного масла обуслов
...земляной вкус. Свеж
...имеет вкус меда
...приобретает рез

или может иметь место
Германский патент
Кочетко -

растворителями; 3) биологический, состоящий в разрыхлении растительных клеточек при посредстве брожения, при чем освобождается и диффундирует в виде эмульсии заключенное в них масло¹⁾.

Для выделения жиров из животных тканей применяется преимущественно выварка материала водою при обыкновенном давлении или в автоклаве или вытопка богатых жиром частей (подкожная клетчатка, почки, брюшина и т. д.) действием нагрева выше точки плавления жира. Для получения жира из костей последние варят в автоклаве с водою при 2 атмосферах или со слабым раствором соды; при этом азотистые вещества переходят в раствор, жир всплывает на поверхность, а известковые соли выпадают в виде осадка²⁾.

Успешное и быстрое выделение масла из маслосемян достигается замочкой их до 20%-ой влажности и обжаркой при 90° в течение 10 минут (способы Скипина и Ильина); при этом происходит полное свертывание белков, превращающихся в резиноподобную массу.

При прессовальном способе извлечения жира из маслосемян важным преимуществом является его быстрота и возможность фракционированного выделения; холодное прессование дает около 20% наличного масла, и эта фракция отличается наибольшей чистотой; первое и второе горячее прессование после обжарки мезги при 60° дает пищевые масла, нуждающиеся в рафинировании, а последующая экстракция жмыха (содержащего иногда до 10% жира) бензином позволяет добыть почти нацело весь жир семян; остается масса, состоящая из протеинов и клетчатки (так называемый шрот), содержащая около 1—2% жира.

При всех способах выделения жира или масла, последние заключают многочисленные примеси, которые должны быть устранены специальной очисткой (рафинацией).

Примеси, встречающиеся в жирах и маслах, могут быть трехкого происхождения: 1) они могут принадлежать к веществам биоорганического субстрата, из коего добывался жир; 2) могут являться продуктами разложения самого жира; 3) могут относиться к веществам, адсорбированным жиром.

К первой категории могут быть причислены стеролы, лецитины, танины, камеди, альбумины, глобулины, воски, смолы, аминокислоты и др.; ко второй категории относятся свободные жирные кислоты, глицерол, альдегиды, кетоны, эфиры и т. д.; к третьей категории принадлежат случайные причины вкусов и запахов, например, вкус сухого дерева, зелени, плесени, лежалости, гнили, запах олифы, прогорклый и т. д. Бобовый привкус арахидного масла обусловлен присутствием легумина; свежее извлеченное кунжутное масло почти безвкусно, но примеси придают ему земляной вкус. Свежее ядро кокосового ореха лишено окраски и имеет вкус меда и аромат цветов, масло из кокосовой копры приобретает резкий вкус и запах и темную окраску.

¹⁾ Здесь может иметь место также водородное или метановое брожение клетчатки или растворение ее под влиянием цитазы.

²⁾ Германский патент Гейнемана и Гакко D. R. P. 325755, Д. Лобанов и З. Кочеткова. Использование костей для пищевых целей.

Рафинирование жиров, масел и ливеройля достигается разнообразными средствами в зависимости от природы и свойств жира, а также от способов его извлечения и условий хранения¹⁾. I. *Способы физические*: (удаление механических примесей) состоят в отстаивании масла, причем на дно отстойника собираются подонки или фуз; иногда жиры отстаиваются при прибавлении насыщенного раствора поваренной соли или жмыхов, измельченных в муку; для удаления воды прибавляют к маслу хлористый кальций или безводную глауберову соль; 2) ■ повторной фильтрации масла через хлопчатобумажную ткань или шерстяную ткань (салфетки из верблюжьей шерсти) при помощи фильтр-пресса, с большой производительностью на 1 кв. м фильтрующей поверхности (от 120 до 50 л в течение часа); 3) в центрофугировании масла. Все эти операции должны производиться быстро и при отсутствии доступа воздуха, во избежание окисления и разложения масла. II. *Способы химические*: они преследуют цель очистки масла от белковых, слизевых, пектиновых, смолистых веществ. Особое значение имеет удаление белковых веществ из растительных масел, предназначенных для отверждения. Коагуляция растительных белков, распределенных ■ масле ■ виде эмульсии, при нагревании непосредственно осуществляется лишь с большим трудом ■ не полностью и применяется редко, например, при очистке касторового масла кипячением его с водой. Гораздо действительнее химическая очистка масел от белков обработкой концентрированной серной кислотой ■ количестве 1,0—1,5% (способ Thepard'a) конц-серной кислотой и спиртом (С. Puscher), серной кислотой и бензином (А. Hall), жидкой сернистой кислотой, растворами поташа и соды, конц-едкими щелочами в количестве 2—3% от веса масла; образующиеся при действии этих реактивов коагуляты белка увлекают целый ряд других примесей и предохраняют масло от быстрого прогоркания. Слизистые вещества осаждают олеатами ■ резинатами цинка, кадмия, железа, марганца, свинца (Nordlinger).

Для удаления свободных жирных кислот можно применять нейтрализацию их едким натром (снижение кислотности до 0,01%) или аммиаком, который не оказывает омыляющего влияния на масло (способ Carpenter'a), ■ также углекислым и двууглекислым аммиаком, окисями и карбонатами щелочноземельных металлов, магниезией, борнокислыми и кремнекислыми щелочами (Godard).

Существенное значение имеет алкогольный метод для рафинирования масел. Жиры ■ масла нерастворимы ■ крепком этиловом спирте, за исключением касторового масла. На этом свойстве основан метод эффлеража, т. е. извлечения жиром (рафинированным говяжьим салом) цветочных ароматов, поглощаемых жиром и извлекаемых затем из жира спиртом. Жиры всегда удерживают следы и запах растворителя, поэтому-то экстракционные жиры, полученные извлечением жмыха бензином или другими жирорастворителями, не могут служить пищевыми жирами, ибо полное удаление, например, бензина из жира почти невозможно. Будучи сам по себе селективным адсорбером, жир однако способен отдавать адсорбированные им примеси (запахи, привкусы, окраски) другим адсорберам, на чем основана техническая отбелка масла. В маслах содержатся те же красящие вещества, как в листьях и жиросеменах или ■ жироплодах (желтый хлорофилл, желтый ксантофилл, синий хлорофилл, эритрофилл, каротен). При адсорбционной очистке масел применяется животный или активированный растительный уголь (норит), инфузорная земля (кизельгур, трепел, кремнеземные щитки диатомовых водорослей), алюмосиликаты, вроде фулоновой земли (особого рода глины), отбелные порошки (франконит, гумблит и т. д.). Адсорбционные методы отбеливания масел не всегда приводят к цели, и приходится пользоваться химическими методами отбеливания при помощи озона, перекиси водорода или натрия, перекиси бензоила (люсидоль), надуглекислым калием (перкарбонатом $K_2C_2O_6$), бихроматом калия, хлором, гипохлоритом магния, сернистой кислотой, гидросернистой кислотой H_2SO_2 и т. д.

Дезодорация жиров.

Особенно трудной задачей является дезодорация масел и ворваней. Ароматы натуральных жиров обусловлены триглицеридами низших жирных летучих кислот, или они являются продуктами

¹⁾ J. Fritsch. Les huiles végétales; H. Schönfeld. Neuere Verfahren zur Raffination von Oelen und Fetten. Berlin, 1931.

частичного разлож
микроорганизмов, и
ствами, адсорбиров
Дезодорация ры
ной кислотой или
очищенный таким
вается при 200° — 2
с собою все летучи
полимеризация круп
зовавшийся вследст
чтожается кипячение
вани получают жи
название „нейтрал
Количества неко
нительные ощущения
дозировки жирных
на 1 л воздуха: мурав
новая ($5,0 \cdot 10^{-7}$); мас
новая ($4 \cdot 10^{-8}$); энант
гоновая ($2,0 \cdot 10^{-8}$); ка
Такие вещества,
наличия в 10 — 12 %,
Обонятельному ощу
вещества слизистой
жение окончаний об
жет быть достигнута
мывкой или экстрак
нием пахучих веществ
пахучих веществ. К
и дезодорации в сл
жиров (ворвани, рыб
низация жира и его
ление жирных кисл
эстерификация с гли
рентного газа (азота
рификация может бы
низацией, т. е. насыщ
родом в присутствии
кодимого для эстериф
кислоты к смеси неп
жет за собою образ
высоким показателе
его фиксация на жи
12. Гидроген
Жидкие непреде
непределенное состоя
вещества, находит
1) Comp. rend. Ac. Sc
2) Bull. Soc. Chim., S
Waxes. 1927; Carleto
Самойлов.

частичного разложения жиров, нередко под влиянием особых микроорганизмов, или, наконец, они вызваны посторонними веществами, адсорбированными жиром.

Дезодорация рыбных жиров достигается обработкой их серной кислотой или сернокислым алюминием, после чего жир, очищенный таким образом от аминов, просушивается и нагревается при 200° — 250° в токе угольной кислоты, увлекающей с собою все летучие пахучие вещества; при этом происходит полимеризация клупанодоновой кислоты. Запах акролеина, образовавшийся вследствие некоторого разложения глицеридов, уничтожается кипячением жира водой. Таким способом, напр., из ворвани получают жир, совершенно лишенный запаха, носящий название „нейтралина“.

Количества некоторых веществ, способные вызывать еще обонятельные ощущения, весьма малы. Passy¹⁾ определил следующие дозировки жирных кислот, обнаруживаемые еще обонянием в 2 л воздуха: муравьиная ($2,5 \cdot 10^{-5}$); уксусная ($5,0 \cdot 10^{-6}$); пропионовая ($5,0 \cdot 10^{-7}$); масляная ($1 \cdot 10^{-9}$); валериановая ($1 \cdot 10^{-8}$); капроновая ($4 \cdot 10^{-8}$); энантовая ($3,0 \cdot 10^{-7}$); каприловая ($5,0 \cdot 10^{-8}$); пеларгоновая ($2,0 \cdot 10^{-8}$); каприновая ($4,0 \cdot 10^{-8}$); лауриновая ($1,0 \cdot 10^{-7}$).

Такие вещества, как мускус, улавливаются обонянием при наличии в 10^{-12} ‰, розовое масло в дозах, равных $2,0 \cdot 10^{-7}$ г. Обонятельному ощущению предшествует адсорбция пахучего вещества слизистой оболочкой носа и специфическое раздражение окончаний обонятельного нерва. Дезодорация масла может быть достигнута удалением пахучих веществ жира промывкой или экстракцией, отгонкой пахучих веществ, поглощением пахучих веществ адсорберами, химической обработкой пахучих веществ. К положительному эффекту в смысле очистки и дезодорации в случае весьма загрязненных резко пахучих жиров (ворвани, рыбы жиры, китовый жир) приводит гидрогенизация жира и его повторная переэстерификация, т. е. выделение жирных кислот, очистка их перегонкой в вакууме, и эстерификация с глицеролом по Н. Fischer'у в токе индифферентного газа (азота) или по Belucci под вакуумом. Переэстерификация может быть осуществлена одновременно с гидрогенизацией, т. е. насыщением непредельных жирных кислот водородом в присутствии некоторого количества глицерола, необходимого для эстерификации этих кислот. Прибавление масляной кислоты к смеси непредельных жирных кислот и глицерола влечет за собою образование трибутирата, вещества с наиболее высоким показателем пахучести, вследствие чего происходит его фиксация на жире и маскировка других запахов.

12. Гидрогенизация или отверждение масел²⁾.

Жидкие непредельные жиры преобладают в природе, ибо непредельное состояние, тесно связанное с динамизмом живого вещества, находит себе наиболее отчетливое выражение в

¹⁾ Comp. rend. Ac. Sc. 114. 1140; Cohn. Die Riechstoffe, 1904.

²⁾ Bull. Soc. Chim., 1903, 361; Hilditch, Industrial Chemistry of Fats and Waxes. 1927; Carleton Ellis. The Hydrogenation of Oils. 1919.

липидных соединениях. Для технических целей наибольшее значение имеют твердые жиры. Поэтому способы отверждения жидких масел приобретают особый интерес в химии жиров. Еще до настоящего времени (Radisson и Марсели) практикуется способ превращения непредельных жиров в предельные путем их обработки фосфором и иодом, растворения в едком кали, для отщепления двух атомов иода, причем образуется оксистеариновая кислота, которая затем переходит в стеаролактон, а последний при действии хлористого цинка или серной кислоты дает стеариновую кислоту.

При нагревании олеиновой кислоты, поступающей в виде капель в атмосфере азота в отсутствие никеля при 250° происходит ее изомеризация в изоолеиновую кислоту, при чем связи $\Delta^{9/10}$ перемещаются в положение $\Delta^{10/11}$ (К. Н. Bauer и М. Krallis¹⁾).

Отверждение масел может быть достигнуто при низкой температуре, под давлением водорода в присутствии Ni — кизельгурового катализатора. Примеси продуктов окисления в льняном масле не позволяют снизить иодное число ниже 77²⁾.

При гидрировании эфиров непредельных жирных кислот происходят интрамолекулярные перемещения. 9-олеиновоэтиловый и 9-элаидиновоэтиловый эфиры в присутствии никеля при 180° испытывают смещение Δ с положения $^{9/10}$ в положение $^{10/11}$ или $^{8/9}$, что устанавливается посредством изучения продуктов озонизации после отделения гидрированных кислот по Twitchell³⁾. Продуктами озонизации частично гидрированного олеиновоэтилового эфира являются на $2/3$ адипиновая и лауриновая кислоты, и на $1/3$ пимелиновая, гадтаровая, ундекановая, тридекановая и каприновая. При гидрировании образуются из 6-олеиновой кислоты 5 и 7-олеиновая, а также 5 и 7 элаидиновая. Hilditch и Vidyarthi полагают, что комплекс, состоящий из насыщенного эфира с никелем, способен снова отделять водород и дает происхождение непредельным кислотам с иным положением Δ .

Процесс превращения олеиновой кислоты в стеариновую посредством присоединения к двойной связи двух атомов водорода при участии катализаторов, напр., платины (Фокин) или никеля (Сабатье) получил впервые техническое оформление благодаря Норману. Он является общераспространенным и осуществляется сейчас в трех видоизменениях: 1) *система перемешивания*, когда жир, катализатор и водород подвергаются механическому перемешиванию в закрытом котле; 2) *система циркуляции*, когда жир, смешанный с катализатором, тонкой струей распыляется в реакционном сосуде навстречу струе водорода; 3) *система перманентного катализа*, когда жир проходит через каталитическую массу навстречу струе водорода и стекает из катализационных колонок в виде гидрированного продукта (принцип Lush'a).

Необходимыми предварительными условиями успешной гидрогенизации жира являются а) получение чистого водорода; б) раффинация жира; в) надлежащее приготовление катализатора³⁾.

¹⁾ Fette, Oele, Wachse, Harze. Chem. Umschau, 38, 201 (1931).

²⁾ W. Normann. Chem. Umschau. Fette, Oele, Wachse, Harze. 38, 289 (1931).
Гидрогенизация жиров: E. Bolton. Journ. Soc. Chem. Ind. 1927; K. Williams. Journ. Soc. Chem. Ind. 1927; E. Lush. Journ. Soc. Chem. Ind. 1927; E. Lush. The Industrial Chemist. 1927; L. Ubbelohde и H. Schönfeld. Zeit. angew. Chem. 1913. 10. А. Баг. Гидрогенизация жиров. Сборник статей Масложирсиндиката. Маслобойножировое дело 1934 № 2.

Водород должен быть свободен от окиси углерода, H_2S , CS_2 , COS и кислорода, влияющих отравляющим образом на катализатор. Такой водород может быть получен различными путями: электролизом воды, действием воды на уголь при высокой температуре, из водяного газа посредством сжигания углекислого газа и окиси углерода или превращения окиси углерода в CO_2 и H_2 по реакции: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$, происходящей при 500° в присутствии окиси железа, оснащенной промоторами (окислы алюминия, тория, цинка). Жир, подлежащий гидрогенизации, должен быть освобожден от примесей, могущих отравлять катализатор. К ним относятся органические серусодержащие соединения, продукты разложения жира, низшие жирные кислоты, коллоидные взвеси слизевых веществ, протеины, окисированные глицериды, а также вода, адсорбируемая катализатором и создающая водяную пленку, препятствующую контакту между жиром и катализатором. Эта очистка жира совершенно необходима, ибо примеси, отравляющие никель, адсорбируются им скорее, чем непредельные кислоты. Но самое главное место в процессе гидрогенизации жира принадлежит катализатору, на свойствах которого мы остановимся несколько подробнее ввиду того, что гидрогенизационный катализ, вообще хорошо разработанный, освещает общие проблемы катализа, имеющего чрезвычайно большое значение в проявлениях жизни.

Каталитические реакции.

Каталитическое ускорение реакции осуществляется при наличии чрезвычайно распространенной поверхности, на которой распределены катализируемое вещество и катализатор. При гидрировании жиров¹⁾ мы имеем дело с гетерогенной системой, состоящей из твердой и жидкой фаз, где катализатором является металл (Pt , Pd или Ni и Co), распределенный на особом носителе, азбесте, окиси алюминия, кизельгуре, силикагеле, угле, пемзе и т. п. Обычно при гидрогенизации применяется никель, как наиболее активный и наиболее доступный металл; но никелевый катализатор действует гидрирующим образом только при высокой температуре и требует для своего изготовления тоже высокой температуры. Такие металлы, как палладий и платина, и в виде черной однако обладают сильно выраженной активностью при комнатной температуре и изготавливаются также без нагревания. Платиновая чернь превращает на холоде фитол в дигидрофитол, олеиновую и эруковую кислоты в предельные кислоты, гераниоль и смесь диметилоктана и диметилоктанола, нитробензол и анилин и т. д.

Активный никелевый катализатор получается при редукации окиси никеля водородом при высокой температуре ($250^\circ - 280^\circ$),

¹⁾ T. P. Hilditch. Catalytic processes in applied Chemistry; G. Vavon. Hydrogenations catalytique en milieu liquide. Bull. Soc. Ch. France. 41, 1253 (1927); Sabatier. La catalyses en chimie organique; Fokin. Zeit. f. angew. Chem. 22, 1451, 1492 (1909); Report of the American Comitee on Contact Catalysis. Journ. Ind. Eng. Chem. 14, 326, 444, 545, 642 (1922); Journ. Phys. Chem. 27, 801. (1924). Stanley Green. Industrial catalysis, London 1928. J. Pearce. Journ phys. chem. 36, 1969 (1932). O. Schmidt. Chem. Reviews. 12 363 (1933).

но при высокой температуре происходит также агрегация частиц распыленного на носителе металла, что может повлечь за собою снижение активности катализатора (температурную деформацию катализатора); носитель однако влияет таким образом, что он противодействует температурной деформации, поэтому никель на азбесте или кизельгуре выдерживает нагревание до 460° — 500° , не испытывая утраты активности. Между носителем и металлом в этом смысле существуют специфические взаимоотношения. Точно также специфическое отношение наблюдается между субстратом (катализируемым веществом) и природой металла; оно состоит в совпадении симметрии кристаллических решеток субстрата и катализатора. Одно и то же соединение при действии различных катализаторов испытывает различные химические изменения. Изобутиловый спирт, проходя над слоем меди при 300° дает изобутиловый альдегид и водород; проходя над алюминием, он дает изобутилен и воду; проходя над окисью урана, дает смесь этих четырех веществ. Муравьиная кислота с окисью цинка распадается на H_2 и CO_2 , а с окисью титана на CO и H_2 . Некоторые вещества, будучи прибавлены к главному металлу катализатора в минимальной дозе, способны либо усиливать его активность, либо понижать ее, либо совершенно ее уничтожать. Они называются активаторами (промоторами), или деприматорами (угнетателями), либо ингибиторами (запретителями), и могут быть различной химической природы: они принадлежат к окислам металлов или редких земель, но могут быть и органическими соединениями, продуктами распада или промежуточного преобразования катализируемого субстрата, если мы имеем дело с органическим субстратом.

Носитель, главный металл, дополнительные вещества, соединения, подвергаемое катализу, продукты его химического изменения на разных стадиях катализа — все это составляет единую согласованную (координированную) систему, имеющую специфический характер.

Каталитическое действие коллоидного раствора платины обнаруживается даже при нахождении одного грамма платины в 70 000 000 л воды.

Для достижения скорости инверсии сахарозы, какая получается при действии 0,1-н- HCl , нужная концентрация сахаразы составит только 0,000 000 01-н., т. е. сахараза действует в миллион раз сильнее, чем кислота.

При гидрировании фенил-пропиоловой кислоты при помощи коллоидной платины по Рааля получается *cis*-изомер, а при гидрировании с помощью амальгамы натрия образуется *trans*-изомер.

При гидрировании замещенных фенолов в присутствии коллоидной платины в кислой среде образуется *cis*-производное, в нейтральной среде *trans*-производное.

13. Сущность катализа

Изучение каталитических реакций в природе и в лаборатории преимущественно в области атомной физики и теории строения материи. Наиболее сущность и электрические свойства тел (область коллоидной химии) исследующем превращении его с химическим, отмечая ферментами и особыми с субстратом.

Относительно сущности катализа много разнообразно.

Herzfeld полагает, что катализ — это благоприятствование реакции. В некаталитической реакции, как бы одним махом, отдельные порции; процесс эндотермически протекает порциями, при второй и первичный катализ.

Механизм стремления каталитической системы, которые исчезают, не выяснен. Вероятно, что катализ — это восстановление энергии, согласованности отдельных порций катализатора, особенно увеличению активности, сравнительно со скоростью обыкновенной температуры, преодоления момента активации.

Процессы активации катализатора посредством тепловой энергии от молекул.

1) Frankenburg, Z. angew. Chem. 1925; Zeit. f. Physik. Chem. A. Gould Journ. Am. Chem. Soc. 1933; A. Баландин, Химическая теория катализа).

13. Сущность каталитических явлений. Теория активных центров.

Изучение каталитических явлений, весьма широко распространенных в природе и, можно сказать, сопровождающих все химические реакции, в настоящее время продвигается интенсивно преимущественно в следующих направлениях: 1) энергетическом, рассматривающем феномены катализа в пределах перераспределения атомных и электронных сил (область атомистической физики и теории строения материи); 2) кинетическом, считающем наиболее существенным в этих феноменах свойства поверхности и электрические потенциалы участвующих физических тел (область коллоидной и физической химии); 3) химическом, исследующем превращение химического строения и координацию его с химической природой катализатора; 4) биодинамическом, отмечающем общие черты между катализаторами и ферментами и особо-специфическое соотношение последних с субстратом.

Относительно сущности действия катализаторов было высказано много разнообразных воззрений¹⁾.

Herzfeld полагает, что способ действия катализатора сводится к благоприятствованию и спецификации процессов активирования. В некаталитической системе энергетический удар совершается как бы одним махом; в каталитической системе он делится на отдельные порции; при поступлении первой порции возникает эндотермически промежуточное соединение с активными молекулами, при второй порции удара образуется активная форма, и первичный катализатор регенерируется.

Механизм стремительного новообразования активных молекул, которые исчезают при дальнейшем течении реакции, еще невыяснен. Вероятнее всего, что при этом происходит автоматическое восстановление нарушенного максвелловского распределения энергии, согласно которому в полимолекулярной системе катализатора отдельные молекулы обладают различной степенью насыщенности энергией. С повышением температуры пропорционально увеличению скорости реакции, происходит *размножение* особенно *активных молекул*, обладающих избытком энергии сравнительно со средним значением энергии молекулы при обыкновенной температуре. Этот избыток энергии служит для преодоления моментов торможения и обозначается как теплота активации.

Процессы активирования вероятнее всего протекают механически посредством цепеобразного распространения активирующей энергии от молекул реагирующих и молекулам еще не

¹⁾ Frankенburger. О новых исследованиях в области гетерогенного катализа. Z. angew. Chem. 41, 523 (1928); Herzfeld. Kinetische Theorie der Wärme. 1925; Zeit. f. Physik. Chem. 4. 226 (1888); 29. 295 (1899); 98, 161 (1921). Н. Т а у л о р и А. G о u l d Journ. Am. chem. Soc. 55, 859 (1933) O. S c h m i d t. Naturwiss. 21, 351 (1933) Zeit. physik. Chem. A. 166, 209 (1933) R. K l a r. Zeit. physik. Chem. A. 166, 273; (1933); А. Б а л а н д и н. Химический журнал Успехи химии 2. 698 (1933) (Мультиметная теория катализа).

активированным. (Haber - Willstätter'овский цепной механизм). Многократное концентрирование малых порций энергии представляется более вероятным, чем постепенное расходование некоторого единого большого фонда энергии. Таким образом легче объясняется каталитическое усиление скорости реакций протекающих самостоятельно лишь с бесконечно малыми скоростями.

Не только поступление определенной порции энергии имеет главное значение при катализе, но и как бы обнажение определенных чувствительных пунктов на реагирующих молекулах.

Каталитическое действие Boeseken объясняет дислокацией молекул, прилегающих к катализатору. Н. Д. Зелинский полагает, что имеет место изменение динамического состояния молекул вблизи катализатора. Мережковский допускает изменение валентности под влиянием катализатора, а Kiss изменение путей валентных электронов и катализированных молекулах. Согласно О. Schmidt'у наибольшей активностью обладают недостроенные элементы (Lücken-Elemente), которые по представлениям Tomson и Vog'a имеют незаконченную последнюю внутреннюю электронную оболочку.

Давно уже было замечено, что химически одинаковые, но различным образом приготовленные катализаторы, обладают различной активностью. Последняя в значительной степени повышается, если катализатор диспергирован на большой поверхности. Но увеличение поверхности само по себе не может объяснить явления активности. Согласно воззрению F. Haber'a, решающее значение имеет „добротность контакта“, обусловленная изменчивостью его структуры в зависимости от способа его приготовления или обусловленная совпадением кристаллических решеток вещества и катализатора (А. Баландин).

Не взирая на тончайшее распределение контактной массы на поверхности носителя катализатора, только весьма малая часть этой массы находится в особом состоянии неустойчивости, сообщающей ей активность. На поверхности катализатора (в слое толщиной в $3 \cdot 10^{-7}$ мм) встречаются немногочисленные особо активные точки или активные центры, представляющие собой заряды избытка свободной энергии. Taylor считает, что активные центры помещаются на остриях кристаллической решетки, в силу чего они отличаются большой степенью ненасыщенности..

Диспергация или дробление вещества влечет за собою чрезвычайное увеличение свободной поверхности и наповерхностной энергии. Если взять некоторую массу угля в виде кубика, имеющего объем кубического сантиметра, то нарастание поверхности при дроблении кубика будет следующее:

Длина стороны куба в см.	Число кубиков	Величина поверхности	Наповерхностная энергия в эргах
1,00	1	6 см	438
0,10	10	60 м	43 800 000
0,01	10^2	600 м	438 000 000
1,00	10^3	6 000 м	4 380 000 000

Возникновение на поверхности все большее при углеродных как это видно из след



При чрезвычайно тонком носителе (подкладке) атомов число свободных атомов благодаря которым потенциал металлического носителя или никеля в газовой фазе

Согласно E. Blench и рода углем колеблется теплота сгорания угля. Теплота сгорания газа около 350 000 калорий.

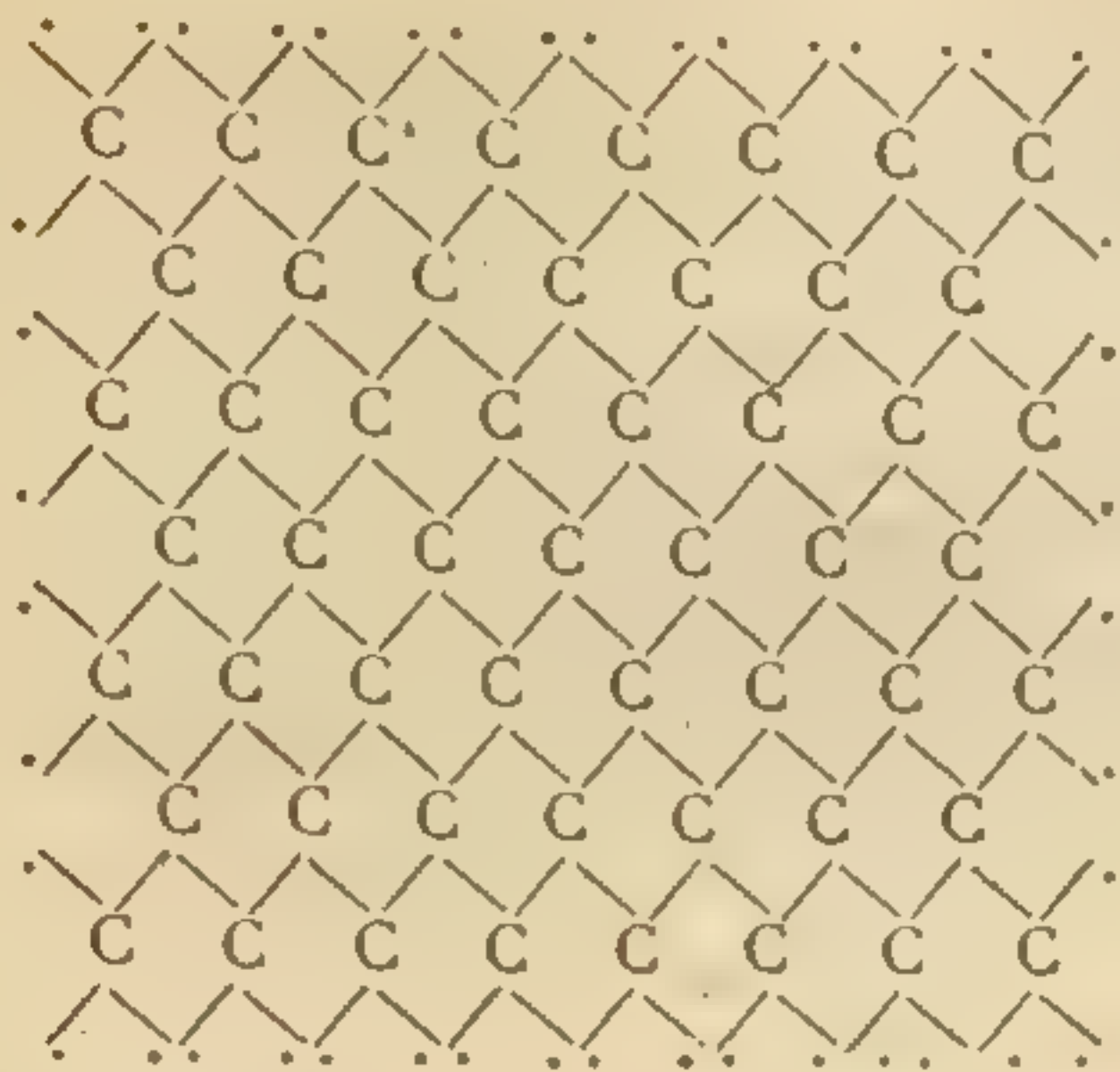
Н. Taylor полагает, что в определенной степени обусловлены с активными состояниями подобного газа. Локализация активных центров феноменом адсорбции с междофазную концентрацию.

Рентгеноскопическое исследование показало наличие атомов выступающих валентностей. По имеет следующий вид:

¹⁾ Journ. Chem. Soc. Lond.
²⁾ H. S. Taylor. Journ. Chem. Soc. Lond.
³⁾ V. Stone. Journ. chem. Soc. Lond.
⁴⁾ Г. Натансон. Природа катализаторов. Обзор; Журнал

Возникновение наповерхностной энергии обусловлено освобождением все большего и большего числа свободных валентностей при углеродных атомах, находящихся на границе фаз, как это видно из следующей схемы:

С Х Е М А



При чрезвычайно тонком распределении угля или никеля на носителе (подкладке) атомы угля или никеля обладают большим числом свободных *активных наповерхностных валентностей*, благодаря которым потенциальная активность угля или массивного металлического никеля приближается к активности угля или никеля в газообразном состоянии (Н. Taylor)¹⁾.

Согласно Е. Blench и W. Garner²⁾ теплота адсорбции кислорода углем колеблется от 50 000 до 224 000 калорий, тогда как теплота сгорания угля варьирует от 94 000 до 97 000 калорий. Теплота сгорания газообразного углерода должна составлять около 350 000 калорий.

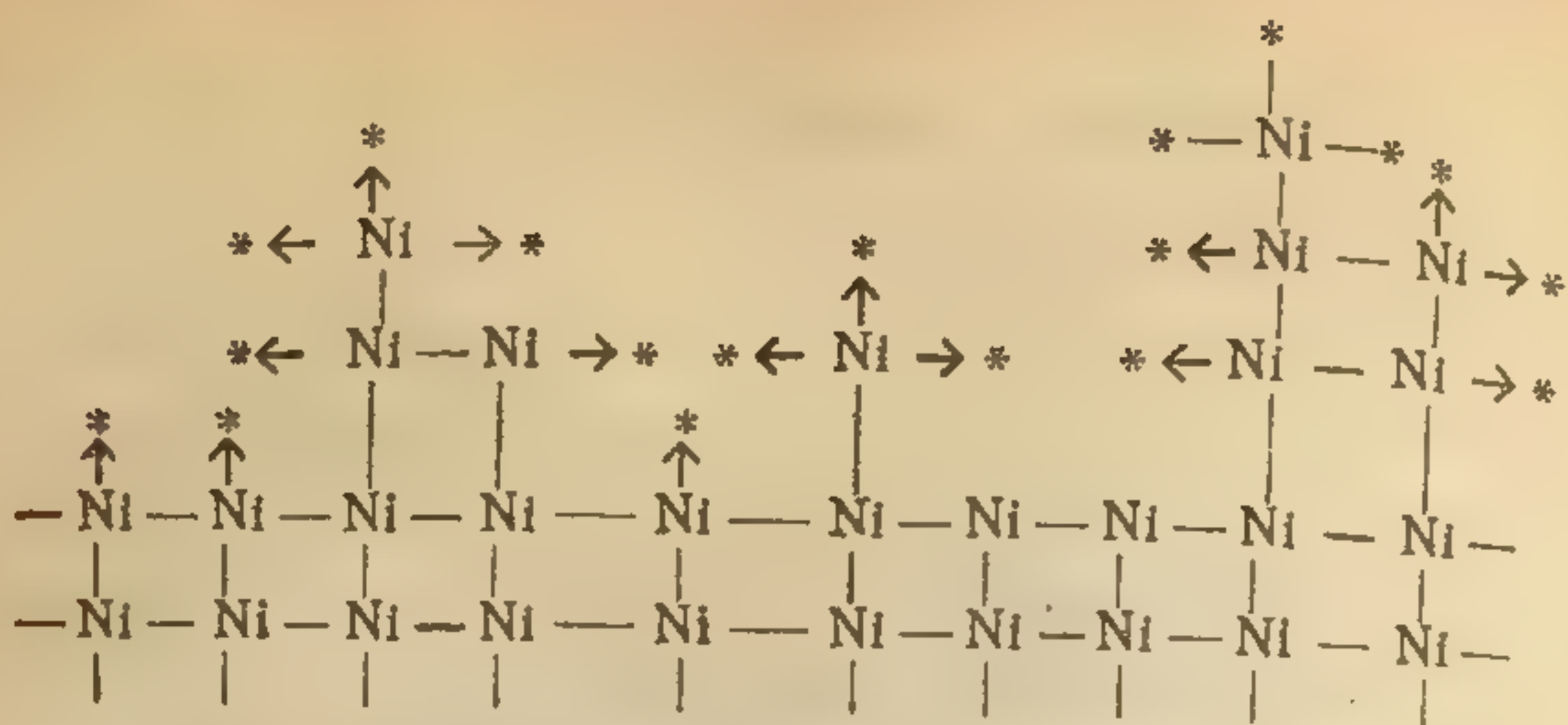
Н. Taylor полагает, что активность катализаторов ■ значительной степени обуславливается диспергацией металла до состояния подобного газовому, и активные центры могут быть отождествлены с активными наповерхностными валентностями. Локализация активных центров стоит ■ непосредственной связи с феноменом адсорбции, который можно рассматривать как междофазную концентрацию вещества.

Рентгеноскопическое исследование металлических катализаторов показало наличие определенного кристаллического и решетчатого строения³⁾. На каталитической поверхности отдельные атомы выступают в виде пик, создавая точки, ненасыщенные валентностей. По Taylor'у решетка никелевого катализатора имеет следующий вид:

¹⁾ Journ. Chem. Soc. London. 125, 1 288 (1924).

²⁾ Н. S. Taylor. Journ. Phys. Chem. 30, 145 (1926). Е. Maxted и V. Stone Journ. chem. Soc. London 1934.

³⁾ Г. Натансон. Применение рентгеновского анализа при исследовании катализаторов. Обзор; Журнал Химической Промышленности, 10 № 2 44 (1933).



Активные центры являются не только как бы магазинами каталитической энергии, они представляют собой носителей специфичности. Последнюю пытаются связать с механизмом адсорбции, который состоит в нарождении большого числа разнородных активных центров, обладающих структурой разной степени утонченности.

Относительно реальности существования особых активных центров свидетельствует также поведение поверхности контакта при действии на него отравителей. Для того, чтобы вполне парализовать катализатор, достаточно применить количество яда, занимающее в виде мономолекулярного слоя лишь малую часть общей поверхности катализатора. Активные точки обладают высокой степенью ненасыщенности, и в силу этого фиксируют на себе отравляющее вещество. Но если прибавление „смертельной“ для катализатора дозы яда производить постепенно, то наблюдается только частичное угнетение. Это указывает, что существуют активные центры с различной степенью ненасыщенности или активности.

Исследование каталитической массы по методу дозированного отравления показало, что активные участки катализатора составляют от 0,2% до 0,5% его общей поверхности. Прибавление некоторых веществ к контакту (например, окиси алюминия к железу) вызывает предохранение наличных активных точек или нарождение новых.

При изучении каталитического окисления $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ в присутствии платины As_2O_3 вызывает отравление катализатора вследствие того, что активные катализирующие центры связываются непосредственно с мышьяковистым соединением. В присутствии оловянно-бариево-ванадиевого катализатора или ванадиевого пермутита $8\text{SiO}_2 \cdot 2\text{SnO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{BaO}$ окисление SO_2 до SO_3 может происходить в присутствии мышьяка, если катализатор будет предварительно отравлен светильным газом, и центры, захватывающие мышьяк, будут выключены из каталитического процесса. В сложных катализаторах имеется множество активных центров, обладающих разнородными функциями¹⁾.

Изучение явлений адсорбции при низких давлениях приводит к констатированию сильной негомогенности ограничительных поверхностей. При адсорбции частиц вещества катализатором,

¹⁾ И. Ададуров, П. Першин и Г. Федоровский. Журнал прикладной химии. Т. VI, № 5, 797 (1933).

отдельные учас
большее выделе
ференциальных
адсорбцию в акт
испытывают допо
энергии и повыше
физическую адсо
ограничивается
бенте; при второ
силы, притяжени
возникновение до

При изучении
установлено, что
родных атомов, п
окислению, состав
щавелевой кислот
трех типов актив

1) $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$
Комплекс: $-\text{C}-$
 $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$

Наиболее актив
лены посредством
центров цианисти
синьки. Активные
тической поверхно

Если увеличи
в непосредственно
верности носите
объяснение в раз
тезе специальных
шение катализатор
части активных це
незначительных до
массы некоторых
вить себе, как пос
ных центров.

Промоторное д
теснейшую связь
(усилителями ката
вещества.

При дегидраци
при малых концен
высоких концен

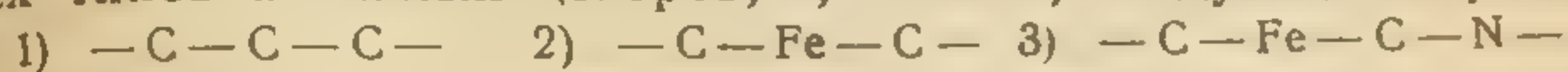
При термическо
давлением в 100 ат
не задерживает. Е

аммиака не задерж
задерживает распа

Присутствие М
реки водорода п
 $\text{Pb}(\text{OH})_2$, ускоряю
же вещества силь

отдельные участки каталитической поверхности вызывают большее выделение тепла, чем остальная масса. Наличие дифференциальных теплот поглощения указывает на увеличенную адсорбцию в активных точках, где присоединившиеся молекулы испытывают дополнительный процесс, сопровождаемый расходом энергии и повышением реактивной способности. Следует отличать физическую адсорбцию от каталитической адсорбции: первая ограничивается сгущением неизменяющихся молекул на адсорбенте; при второй проявляются специфические, избирательные силы, притяжение определенных атомов или атомных групп, возникновение дополнительных валентностей.

При изучении явлений аутоокислации животного угля было установлено, что окисление распространяется вдоль цепи углеводных атомов, при чем это строение, восприимчивое к самоокислению, составляет около 0,38% угля (Miss Wright). Окисление щавелевой кислоты кровяным углем выявило нахождение в нем трех типов активных центров, а, именно, следующих строений:



Комплекс: $—C—Fe—C—$ оказался в 57 раз активнее, чем комплекс: $—C—C—C—$

Наиболее активные поля на поверхности угля были выявлены посредством метода избирательного отравления активных центров цианистым калием, или посредством метиленовой синьки. Активные центры занимают не более 1,2% всей каталитической поверхности угля.

Если увеличение активности катализатора, находящееся в непосредственной связи со способом его диспергации на поверхности носителя, может найти себе наиболее вероятное объяснение в размножении активных центров, в синтезе специальных конфигураций расположения атомов, и истощение катализатора зависит от распада все большей и большей части активных центров, то усиление активности под влиянием незначительных добавок к главному компоненту каталитической массы некоторых дополнительных элементов можно представить себе, как последствие изменений в строении самих активных центров.

Промоторное действие, согласно воззрению Constable'я, имеет теснейшую связь с природой активных центров. Промоторами (усилителями катализаторов) могут быть самые разнообразные вещества.

При дегидрации алкоголя торием вода является промотором при малых концентрациях, и является отравителем при более высоких концентрациях.

При термическом разложении аммиака посредством платины под давлением в 100 атм., водород задерживает распад аммиака, а азот не задерживает. Если взять вольфрам вместо платины, то распад аммиака не задерживается водородом; при наличии марганца азот задерживает распад аммиака, а водород не задерживает.

Присутствие $Mg(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ уменьшает распад перекиси водорода под влиянием щелочи, а также противодействует $Pb(OH)_2$, ускоряющему разложение перекиси водорода. Но эти же вещества сильно увеличивают ускорительное действие Ag_2O .

на разложение H_2O_2 . Согласно Quartaroli дополнительные компоненты предохраняют или разрушают главный катализатор. Каталитическое окисление метана идет интенсивнее под влиянием смеси никеля с окисью церия, чем посредством одного никеля или одной окиси церия.

Одно и то же вещество, прибавленное к главному катализатору, в зависимости от концентрации прибавки может действовать либо как усилитель (промотор), либо как отравитель или угнетатель или запретитель реакции (ингибитор).

Vavon приводит случай гидрирования бензойного альдегида с прибавкой цинка; прибавка 0,3% цинка не влияет на первичную активность платины; прибавка 3% цинка дает ускорение реакции, а прибавка 30% цинка вызывает задержку гидрирования.

Аналогичные явления мы наблюдаем в отношении кислорода, который в малых количествах усиливает действие платиновой черни. Например гидрирование цикло-гексена идет с платиновой чернью, лишенной кислорода, менее интенсивно, чем при наличии кислорода; в первом случае поглощение 300 куб. см водорода происходит в 70 минут, а во втором случае в 3 минуты. Коричная кислота с платиной без кислорода поглощает 100 куб. см водорода в 64 минуты, а с платиной, содержащей кислород, в 3 минуты; ацетофенон с платиной без кислорода вовсе не поглощает водорода, тогда как в присутствии кислорода поглощение 100 куб. см совершается в течение 29 минут.

Известен факт регенерации активности платиновой черни, утомленной предыдущими реакциями, посредством экспозиции на воздухе. Vavon сохранял активные свойства своего катализатора в течение 18 лет, применяя этот прием.

Если платиновую чернь суспендировать в ледяной уксусной кислоте и взбалтывать некоторое время в токе водорода, то платина совершенно лишается кислорода и оказывается утратившей свою активность для гидрирования лимонена, бензола, циклогексена, пирила. После экспозиции на воздухе платина реагирует и становится способной легко гидрировать упомянутые вещества.

Отверждение жиров.

Животные и растительные жиры в зависимости от своих свойств и от степени раффинирования имеют либо техническое, либо пищевое назначение. Жидкие растительные масла кроме раффинирования подвергаются еще отверждению, т. е. превращению в твердые жиры посредством частичного насыщения непредельных кислот, входящих в состав их триглицеридов. Гидрогенизация, как было указано выше, осуществляется каталитически при помощи никеля как катализатора, при чем за последнее время иногда применяют никелевые соли, кремнекислые, борнокислые, а также сплав никеля (30%) и алюминия (70%), как стационарный катализатор при установке по принципу Lush'a Adkins¹⁾ предложил хромово-медный и кобальто-ториевый катализатор для гидрирования.

¹⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 53, 1091 (1931).

Никелевый к
торами, вроде ок
редких земель; эт
системы: (непред
свободный, а. вер
генизации жиров
ненасыщенное со
тической решетки
нические способ
хранять его от
нерации активны
протекторов
хранении ненасы
нимает участие н
силикогель и др.;
определенной стег
ему возможно об
руемым веществом

При гидрирова
моменты: 1) предв
зей, например, пре
дую изоолеиновую
жения; 2) полимер
вождающее ее дез
щение в процесс
кислот, сначала лин
вой; 4) правило у
сила, состоящее в
связи, наиболее отд
зации жира наблю
шие в том, что од
довести состояние
щение на каком т
лишь новой порции
ция не лишена св
жиру, еще не испы
время процесса гид
колебания активнос
ским распадом и на

Отверждение ж
задачей производст
жиры перерабатыва
Коровье масло п
бойках сливок, по
соединяются в зерн
мают от пахты, и п
Эмульсия «воды
окрашивается в крас

Никелевый катализатор пока не удается усилить промоторами, вроде окислов других тяжелых металлов или окислов редких земель; это, повидимому, обусловлено оксигенофобностью системы: (непределельный жир — никель — водород), ибо кислород свободный, а, вероятно, и связанный в виде окислов при гидрогенизации жиров является отравителем никеля, т. е. устраняет ненасыщенное состояние остриевых атомов никеля в каталитической решетке. Некоторые вещества неорганические и органические способны при малых прибавках к промотору предохранять его от быстрого утомления или способствовать регенерации активных центров. Такие вещества носят название протекторов (покровителей). В значительной степени в сохранении ненасыщенного состояния никелевой решетки принимает участие носитель или подкладка катализатора, кизельгур, силикогель и др.; главная функция носителя это — поддержание определенной степени распыления катализатора, обеспечивающее ему возможно обширную площадь соприкосновения с катализируемым веществом.

При гидрировании масел нужно иметь на учете следующие моменты: 1) предварительное перемещение непределельных связей, например, превращение жидкой олеиновой кислоты в твердую изоолеиновую, при чем иодное число не испытывает снижения; 2) полимеризацию высоконепределельных кислот и сопровождающее ее дезодорирование жира; 3) первоначальное насыщение в процессе гидрогенизации наиболее ненасыщенных кислот, сначала линоленовой, потом линолевой и, наконец, олеиновой; 4) правило удаленности непределельной связи от карбоксила, состоящее в том, что скорее насыщаются непределельные связи, наиболее отдаленные от карбоксила; 5) в ходе гидрогенизации жира наблюдаются стерические сопротивления, состоящие в том, что одна и та же порция катализатора не может довести состояние ненасыщения до нуля, а останавливает насыщение на каком то пределе, который может быть преодолен лишь новой порцией катализатора; в то же время первая порция не лишена своей активности по отношению к свежему жиру, еще не испытавшему каталитического воздействия; 6) во время процесса гидрогенизации жира, происходят периодические колебания активности катализатора, что связано с периодическим распадом и рождением активных центров.

14. Жировые эмульсии.

Отверждение жидких жиров еще не является конечной задачей производства пищевых жиров. Гидрогенизированные жиры перерабатываются далее в маргарин, служащий заменой коровьего масла.

Коровье масло готовится посредством сбивания в маслобойках сливок, по большей части сквашенных; жировые шарики соединяются в зерна величиной около 2 мм, зерна затем отжимают от пахты, и получается стойкая эмульсия воды в масле.

Эмульсия „воды в масле“, где масло является сплошной фазой окрашивается в красный цвет порошком судана III или бензолазо-

β -нафтолом; в случае эмульсии „масла в воде“, где сплошной фазой является вода, эмульсия не окрашивается суданом (T. Robertson). Осмиевая кислота растворяется бесцветно в воде и абсорбируется жиром, окрашивая его в черный цвет.

Для определения характера эмульсии, каплю эмульсии опускают в воду; эмульсия масла в воде растекается, а эмульсия воды в масле остается без изменения (S. Pickering). Наиболее показателен для различения типов эмульсии электрометрический метод Clyton'a, при котором измеряется сопротивление эмульсии прохождению электрического тока; оно велико, если сплошную фазу составляет жир, и мало, если сплошной фазой является вода, содержащая обычно электролиты.

Липиды в органических растворах образуют коллоидные растворы, которые S. Löwe¹⁾ называет органозолями липидов.

Масло представляет собою эмульсию мельчайших капелек воды в жире (Fischer и Hocker). Число жировых шариков в 1 г масла варьирует от 9 до 25 миллиардов, а число водяных шариков от 8 до 18 миллиардов. Общее количество воздуха в 1 кг масла равно 4,2 куб. см.

Микрофлора развивается только внутри водяных пузырьков, заключающих в себе составные части пахты. Однако размеры пузырьков этих часто так малы, что не вмещают в себя бактерий.

Число бактерий в 1 г масла не превышает $5,9 \cdot 10^7$, а число водяных пузырьков достигает $18 \cdot 10^9$, т. е. свыше 99% водяных шариков лишены бактерий (Rahn и Boysen).

По подсчету Оствальда при эмульгировании масла в воде максимальная концентрация масла не может превышать 74,048%, принимая во внимание пространство между отдельными диспергированными частицами, если эти последние имеют шарообразную форму.

Pickering и Neumann однако экспериментально показали возможность получения эмульсии из 99 куб. см масла и 1 куб. см воды. Вегу полагает, что частицы масла имеют в подобной эмульсии форму многогранников, тесно заполняющих все пространство.

При рассмотрении окрашенной эмульсии в микроскопе при увеличении от 600 до 1000 раз Boysen определил размеры водяных капель в коровьем масле; число водяных капелек в 1 куб. мм было равно 17 175 400 с диаметром ниже 3 микронов; с диаметром в 3—5 микронов их было 317 540, в 5—10 микронов 72 080.

Около 30% всей воды, содержащейся в масле, находится в нем в виде мельчайших капель с диаметром в 3 микрона; 25% воды состоит из капель с диаметром до 15 микронов, капли размером свыше 100 микронов могут быть удалены механически при отжимании масла.

Если принять во внимание общее число всех капель воды в коровьем масле, то 97,6% всех капель имеет размер ниже 3 микронов.

Эмульсии можно рассматривать как коллоидированные смеси взаимно нерастворимых жидкостей.

Эмульсии стабилизируются коллоидным веществами, которые должны быть растворимы в одной из несмешивающихся жидкостей. При смешивании масла и воды, если стабилизатор растворим в воде, происходят эмульсии *масла в воде* (например, при наличии гуммиарабика); если стабилизатор растворим в масле—образуются

¹⁾ Biochem. Zeit. 42, 150, (1912); 57, 161 (1913).

эмульсии воды в масле или дамарского мыла. Эмульсии являются между фазами воды, натяжение воды, входит вода. Действие эмульгатора в междуфазной пленке между слоями молекул. Если эмульсия состоит из концов молекул в пленке масляной фазы радикалом ориентируется.

15. Ма

Маргарином называют твердую консервированную эмульсию, состоящую из жира и защитных коллоидов и вкусовых веществ.

Жировой основой могут быть пальмовое, пальмоядровое, кокосовое, сурепное, маисовое. Первоначально маргарин подвергается прессованию, содержащий олеомаргарин, содержащий 14% эфирного масла, как твердый олеостеарин. Маргарин, Mech-Mouirier, для изготовления масла, кроме того, обрабатывается с 25 л ко

В настоящее время для приготовления маргарина, т. е. жира из легких жиров, используют преимущественно олеопальмитиновое (кужунтовое), хлопковое, сурепное, а также соевое, богатое олеином. Сложная система взаимного действия белковых веществ в особых гомогенизационных условиях.

¹⁾ E. Hatschek. Emulsion. Soc. London. 91, 2001 (1919).
²⁾ Colloid Symposium

эмульсии *воды в масле* (например, при присутствии известковых мыл или дамарского гумми¹⁾).

Эмульсии являются стабильными, если междофазное натяжение между фазами мало, и всякое вещество, которое уменьшает это натяжение воды, стабилизирует эмульсию, в состав которой входит вода.

Действие эмульгатора состоит в том, что он сосредоточивается в междофазной пленке таким образом, что капельки масла покрываются слоем молекул стабилизатора (W. Harkins²).

Если эмульсия стабилизируется мылом, полярный углеводородный конец молекулы жирной кислоты распространяется в направлении масляной фазы, а карбоксильная группа с металлическим радикалом ориентирована по направлению к водной фазе.

15. Маргариновое производство.

Маргарином называется стойкая эмульсия воды в жире, имеющая твердую консистенцию при обыкновенной температуре. Подобная эмульсия отличается большей усвояемостью по сравнению с жиром и близко напоминает коровье масло. Маргарин состоит: 1) из жировой основы, (компаунда) 2) из эмульгаторов и защитных коллоидов, предохраняющих эмульсию, 3) из ароматических и вкусовых прибавок.

Жировой основой могут служить говяжье, баранье, свиное сало кокосовое, пальмовое, пальмоядровое, хлопковое, арахидное, сезамовое, бобовое, подсолнечное, сурепное, маисовое, льняное масла после частичной гидрогенизации. Первоначально маргарин получался, главным образом из говяжьего сала. Последнее подвергается прессованию, причем от него выжимается 50—60% жидкого олеомаргарина, содержащего триолеина 52%, трипальмитина 34% и тристеарина 14%. Этот олеомаргарин применяется как жировая основа маргарина, тогда как твердый олеостеарин получает иное назначение (свечи). Изобретатель маргарина, Meck-Moullier, для получения жировой основы пользовался почечным жиром, вытапливая его при 45° с прибавкой 3% воды и 0,1% поташа, кроме того на каждые 100 г. жира брался один свиной или бараний желудок. Для получения маргариновой эмульсии 30 кг олеомаргарина обрабатывались с 25 л коровьего молока, 25 л воды, с прибавлением 100 г экстракта из коровьего вымени.

В настоящее время для жировой основы применяются разнообразные жиры, преимущественно же сок первой вытопки (первосок) („олеосток“ из сырого ядра, т. е. жира из легких, из сальника, а также из сырого выреза), жир с ног, жир подкожной клетчатки. Первосок получается также из олеомаргарина прессованием при 30°, при этом он освобождается от твердых триглицеридов; это мягкая, богатая олеином масса, не застывающая в кристаллы при 30°, как это свойственно олеопальмитину или прессованному салу. В качестве жировой основы берут также гидрогенизированные растительные масла, особенно сезамовое (кунжутное), хлопковое, соевое, кокосовое (копра), арахисовое, подсолнечное, сурепное, а также рафинированную и дезодорированную китовую и тюленью ворвань (неutralin). Гидрогенизированные жиры отличаются большей водоемкостью и образуют более стабильные эмульсии.

Сложная система взаимных эмульсий жира в воде и воды в жире достигается при участии белковых веществ молока в процессе так называемого кирнования, в особых гомогенизационных аппаратах, так называемых кирмашинах.

¹⁾ E. Hatschek. Emulsions, 1918. S. U. Pickering. Emulsions. Journ. Chem. Soc. London. 91, 2001 (1907).

²⁾ Colloid Symposium Monograph. 2, 141 (1925).

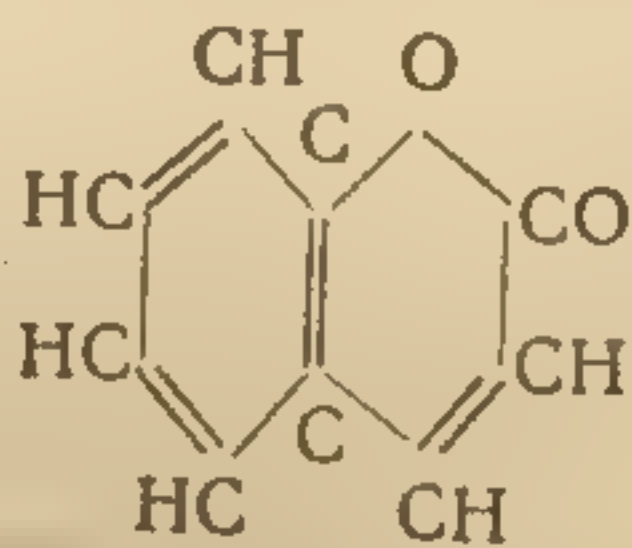
Молоко, нужное для получения маргарина, подвергается предварительно бактериологической обработке или молочнокислотному скисанию, процессу, имеющему ряд назначений, как-то: пептонизация протеинов молока, консервирование продукта при помощи господствующей высококислотной флоры, сообщение маргарину ароматов и вкуса естественного масла.

Для приближения свойств маргарина к натуральному коровьему маслу необходимо ввести в маргарин еще некоторые добавки: во-первых, для сообщения маргарину пенистости; во вторых для придания ему аромата натурального масла. Для первой цели применяется прибавка лецитина в количестве от 0,005 до 0,2% от веса жировой основы; лецитин берется в виде яичных желтков, где находится оовителлин, содержащий до 30% лецитина. Лецитин может быть добыт из бобов сои или из дрожжей. Кроме лецитина употребляются для аналогичной цели также фитостеролы из бобов сои и др. источников.

Маргарин, получаемый из рафинированной жировой основы и препаратов коровьего молока, не нуждается в особой ароматизации, ибо естественный вкус и запах коровьего масла сообщается маргарину теми веществами, которые содержатся в коровьем молоке, сыворотке, обрате и т. п. Иначе дело обстоит в случае замены коровьего молока молоком из соевых бобов; даже если последние совершенно дезодорированы и лишены бобового и вяжущего привкусов, они обладают вкусом и запахом жира (сальный вкус). Ароматизация соевого маргарина возможна двумя способами: либо введением в него соответствующих химических пахучих веществ, либо созданием соответствующих ароматов микробиологическим путем в процессе сквашивания молока.

Ароматизация маргарина. Диацетил.

В качестве отдушки маргарина были предложены мелелитол (запах клевера), кумарин, циклический лактон ортооксикоричной кислоты, так называемой кумариновой кислоты; он является душистым веществом весьма распространенным в растительном царстве



Исследованиями голландских химиков (Клуйвер и др.¹) было выделено пахучее начало естественного коровьего масла; оно оказалось диацетилом: $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_3$; он может быть легко синтезирован из этилметилкетона, точно так же, как и гомологи диацетила, из соответствующих кетонов; особый интерес представляет в этом отношении пропионилацетил $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$.

Порог распознавания различных пахучих веществ в миллиграммах на 1 л. воздуха дает следующие величины: камфора²) (5 мг); цитраль (100 мг); гелиотропин (50 мг); кумарин (10 мг); ванилин (0,5 мг); мускус (0,00005 мг). Иодоформ опознается в 1 куб. см. воздуха в количестве 10⁻¹¹ г, а мускус в количестве 10⁻¹⁵ г.

Ощущение запаха вызывается не самим веществом, а продуктами его окисления. Предел восприятия запахов обусловлен особенностями строения обонятельного аппарата и биохимическими функциями обонятельного нерва: у некоторых животных обонятельное чутье уточнено до чрезвычайной степени и они могут воспринимать наличие запахов в разбавлениях гораздо больших, чем радиоактивные эманации³).

Содержание диацетила в коровьем масле очень незначительно (0,0001%); диацетил образуется из ацетил-метил-карбинола (ацетонина), который является

¹ H. Schmalzfuss и H. Barthmeyer. Zeit. f. physiol. Chemie, 176, 282 (1928) Франц. патент 691 752.

²) Запах камфоры распространяется со скоростью в 2,1 см в секунду или 7,5 км в час.

³) A. Wagner. Aromastoffe. Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen, 30 (1933).

одним из побочных
молочнокислые и
наличии подходяще
количестве, достига
образующим видам
ных чанов и испорч
в свежесыроном
в количестве 1,5 мг
не имеют запаха,
тил. Это последне
вергая их действи
некоторые расы бакт
метил-карбинол в д
При закваске к
бами например, стр
маргарина, соответс
дует позаботиться и
Bac. fluorescens и Bac
масляной кислоты; н
рующие метил-кетон

A. Grün. Analyt.
F. Klimont. Di
G. Heftler. Tech
Uebelrhode. H
N. Benedikt-U
J. Leathes an
Демьянов и
Зиновьев. Ку
С. Л. Иванов,
образные методы исс
J. Fritsch. Les
Terroine. Phys
H. Schönfeld.
Berlin 1931.
J. Fritsch. Fa
J. Lewkowits
und Wachse.
C. Ellis. The Nu
J. Southcomb
P. Селибер. С
С. Иванов. Уч
Фарион. Отвер
М. Кузнецов.
Т. Купчински
Инис, Мирки

Bredig. Anorg
Katalyse
Ullman. Enzykl
T. P. Hilditch.
Stanley Gree
1) См. глава X.

одним из побочных продуктов бактериального сбраживания глюкозы¹⁾. Дрожжи, молочнокислые и уксусные бактерии способны продуцировать ацетон при наличии подходящего состава вегетативной среды, сравнительно в значительном количестве, достигающем 50, 60 и даже 400 мг на литр (на пептонах). К ацетонообразующим видам относятся бактерии, находящиеся в старых рассолах беконных чанов и испорченном луке (*Bac. viscosus*). Ацетил-метил-карбинол обнаружен в свежесвыдоеном молоке коров, а также в крови человека и млекопитающих, в количестве 1,5 мг на литр крови. Культуры ацетонообразующих бактерий не имеют запаха, но последний возникает при окислении ацетона в диацетил. Это последнее легко осуществить в поганах из бактериальных культур, подвергая их действию трихлористого железа при участии света. Повидимому, некоторые расы бактерий (стрептококки) обладают способностью окислять ацетил-метил-карбинол в диацетил. Напр: *Streptococcus Cremeris*.

При закваске коровьего или соевого молока ароматообразующими микроорганизмами например, стрептококками можно достигнуть искусственной ароматизации маргарина, соответствующим букетом. При бактериальной обработке молока следует позаботиться исключением микробов, продуцирующих неприятные запахи; *Bac. fluorescens* и *Bac. prodigiosus* вызывают прогоркание жиров с образованием масляной кислоты; наконец, существуют ароматизирующие микробы, продуцирующие метил-кетоны и сложные эфиры (*Mycoderma*).

Л и т е р а т у р а.

1. Химия жиров.

- A. Grün. Analyse der Fette und Wachse, I и II.
F. Klimont. Die neueren synthetische Verfahren der Fettindustrie.
G. Heftler. Technologie der Fette und Oele.
Uebelode. Handbuch der Oele und Fette.
N. Benedikt-Ulzer. Analyse der Fette und Wacharten.
J. Leathes and Raper. The Fats. New-York 1925.
Демьянов и Прянишников Жиры и воск, 1932.
Зиновьев. Курс химии жиров. 1933.
С. Л. Иванов, К. П. Кардашев, 1832 и С. Ф. Юшкевич. Единые образные методы исследования растительных масел, 1932.
J. Fritsch. Les huiles végétales.
Terroine. Physiologie des substances grasses. Paris. 1919.
H. Schönfeld. Neuere Verfahren zur Raffination von Oelen und Fetten. Berlin 1931.
J. Fritsch. Fabrication et raffinage des huiles et graisses d'origine animale.
J. Lewkowitsch. Chemische Technologie und Analyse der Oele, Fette und Wachse.
C. Ellis. The Hydrogenation of Oils.
J. Southcombe. Chemistry of the Oil Industries, New-York. 1926.
Р. Селибер. Образование и разложение жиров микроорганизмами 1926.
С. Иванов. Учение о растительных маслах, 1925.
Фарион. Отверждение жиров.
М. Кузнецов. Исследование жиров и продуктов их переработки, 1928.
Т. Купчинский Гидрогенизация жиров.
Инис, Миркин и Юрьев. Переработка животных жиров.

2. Каталитические процессы.

- Bredig. Anorganische Fermente, 1901. Euler и Oclander. Homogene Katalyse
Ullman. Enzyklopädie der technischen Chemie 6 436 (1930).
T. P. Hilditch. Catalytic processes in applied Chemistry, 1930.
Stanley Green. Industrial catalysis. London, 1928.

¹⁾ См. глава X.

G. Henderson. Catalysis in the industrial Chemistry.
Ridealand Taylor. Catalysis in theory and practice. 1926.
Sabatier. La catalyse dans chimie organique.

3. Теория эмульгирования.

W. Clayton. Die Theorie der Emulsion und der Emulsierung, Berlin, 1924.
W. Clayton. The preparation of emulsions Chem and Ind. 51, 7 (1932).
R. Liesegang. Kolloidchemische Technologie, 1928.

4. Производство маргарина.

Clayton. Margarine.
H. Franzen. Margarine.
В. Рудаков. Производство маргаринового масла. Чита 1928.
Ран и Шарк. Физика молока.

1. Фосфат свойства

Фосфати
липиды, сод
ганическое
и неопредел
набухать в
При низкой
органов (мо
вода извлека
другие нерас
легко перехо
вышенной т
(B. Hansteen C
Aspergillus o
13% глюкозы
в воде фосфа
Так называ
teen-Cranper'a
повид мому,
глюцидами и,
Feulgen о
(плазмалоген)
в воде, но ра
лях, осаждае
кадмия. При
изменения, но
раствора суле
вещество (так
ставе альдеги
Фосфатидь
вым светом с
холестерола с
чения вызыва
стерол сам по
А. Cruto) 1).
Фосфатидь
что отличает
этого

ВОСЬМАЯ ГЛАВА.

1. Фосфатиды (лецитины и кефалины). Их строение, свойства и биодинамические функции. Фосфатидные кислоты.

Фосфатидами, или фосфолипинами (Mc Lean) называются липиды, содержащие в своем составе фосфорную кислоту, органическое азотистое основание и жирные кислоты, предельные и непредельные. Фосфатиды нерастворимы в воде, но способны набухать в ней и образовать эмульсии и коллоидные растворы. При низкой температуре из корней живых растений и из других органов (морковь, картофель, семена гороха) дистиллированная вода извлекает фосфатиды, из коих одни растворимы в воде, другие нерастворимы. Растворимые в воде нативные фосфатиды легко переходят в нерастворимое состояние под влиянием повышенной температуры, света, воздуха, химических агентов (B. Hansteen Crapper). В водорастворимом фосфатиде из мицелия *Aspergillus oryzae* был найден вместо холина бетаин и около 13% глюкозы. Из семян *Cicer arietinum* получены растворимые в воде фосфатиды, содержащие бетаин, пентозу и глюкозу.

Так называемые растворимые или гениновые фосфатиды Hansteen-Crapper'a однако не являются однородными веществами; это, повидимому, смеси фосфатидов с белками, нуклеопротеидами и глюкозидами и, в лучшем случае, комплексные соединения.

Feulgen обнаружил в животных тканях какое-то вещество (плазмалоген), всегда сопутствующее фосфатидам, нерастворимое в воде, но растворимое в спирте и в органических растворителях, осаждаемое ацетоном и спиртовым раствором хлористого кадмия. При кипячении с 5%-ным NaHO оно не испытывает изменения, но разлагается при действии 0,1 *n*- HCl и при действии раствора сулемы, при чем отщепляется какое-то нейтральное вещество (так называемый плазмаль), содержащее в своем составе альдегиды высших жирных кислот.

Фосфатиды после облучения солнечным или ультрафиолетовым светом способны испускать ультрафиолетовые лучи. Смесь холестерина с лецитином, цереброном и хлорофиллом после облучения вызывает почернения фотোগрафической пластинки; холестерин сам по себе не оказывает этого действия (C. Rego и A. Cruto)¹⁾.

Фосфатиды обнаруживают свойства гидрофильных коллоидов, что отличает их от жиров, которые водою не смачиваются. В силу этого фосфатиды, будучи неизменными компонентами каждой живой клетки, сообщают ее содержимому эмульсионное

¹⁾ Gazz. chim. ital. 58, 402 (1933).

состояние. Фосфатидный золь состоит из мельчайших шариков, находящихся в непрерывном Броуновском движении (Hattori). Цереброзиды (галактолипины) неспособны образовать эмульсий с водою.

Фосфатиды ¹⁾ различаются между собою по соотношению содержащихся в них количеств фосфора и азота: моноаминофосфатиды имеют отношение $N:P=2:1$; диаминомонофосфатиды: $N:P=2:1$. Первое время предполагали существование многих типов фосфатидов, напр., 2:1; 3:1; 3:2; 5:1; 1:2. Но позднейшие изыскания обнаружили, что все эти фосфатиды представляли собой смеси; карнаубон (3:1), выделенный из почек быка, состоит из смеси цереброзидов и сфингомиэлина; куорин (1:2) из сердечной мышцы представляет смесь кефалина с продуктами его разложения; неоттин (3:1) из яичного желтка — это смесь сфингомиэлина и цереброзидов; везальтин (1:1) из панкреаса быка — это смесь лецитина и кефалина; сахидин (3:2) из человеческого мозга является нечистым лецитином; лейкополиин (5:1) из человеческого мозга и другие препараты не являются однородными.

В настоящее время возможно с уверенностью различать среди фосфатидов лишь следующие классы: ²⁾

- I $N:P=1:1$ лецитины, растворимые в спирте.
- II $N:P=1:1$ кефалины, нерастворимые в спирте.
- III $N:P=2:1$ сфингомиэлины.
- IV $N:P=0:1$ фосфатидные кислоты, не содержащие азота.

Изолирование фосфатидов.

Лецитин и кефалин обычно всегда сопутствуют друг другу и встречаются во всех животных и растительных тканях. Эфирный раствор, содержащий жиры, холестеролы и фосфатиды, осаждают ацетоном, при чем жиры и холестеролы остаются в растворе; остаток по растворении в эфире осаждают алкоголем, при чем кефалины переходят в осадок, а лецитины будут находиться в растворе. Четыреххлористый углерод растворяет жиры, не извлекая фосфатидов; смесь из 25% спирта и 75% бензина (с т. кип. 70°) извлекает нацело жиры и фосфатиды. Выделение лецитинов и кефалинов в чистом виде представляет трудную задачу, ибо эти вещества быстро окисляются на воздухе, а с другой стороны, при обработке спиртом, в спиртовый раствор переходит не только смесь лецитинов и кефалинов, но и сфингомиэлин, цереброзиды, жиры, жирные кислоты холестероловые эфиры, азотистые вещества и др. примеси, сопутствующие фосфатидам или образовавшиеся при их разложении.

¹⁾ Thudicum. Die chemische Konstitution des Gehirns des Menschen und der Tiere. Tübingen, 1901.

H. Thierfelder und E. Klenk. Die Chemie der Cerebroside und Phosphatide. Berlin, 1930.

H. Maclean. Lecithin and Allied Substances, the Lipin. London, 1919.

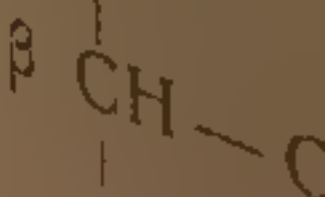
V. Grafe. Die Phosphatide der Pflanzenzelle. Protoplasma 17. 602 (1933).

²⁾ R. Rosenbusch. Zeit. Unt. Lebensmitt. 67, 258 (1934) (новая классификация фосфатидов)

Очистка лецитина из алкогольного раствора; получается осадок, который не дает нерастворимого производного моноаминофосфатидов. Оно может быть углекислым аммонием при нагревании (Bergell). До сего времени лецитины, свободная от яичного желтка, сердечного пальмитилолеиллецитина, пальмитиларахидонилстеарилолеиллецитина, стеариларахидонил-

Из бобов сои выделен лецитин (Jokoyama и Bunsuke). митилолеиллецитин); ди-(дистеарилолеилстеарил-β-стеарилолеил-β-лецитин, стеарилолеил-β-лецитин (пальмитилолеил-β-лецитин). Выходы лецитинов, при 20 кг печени дает 55 г (содержание фосфатидов в мясе селезенки 13,9%, считая на содержание лецитинов от 0,1 до 0,7%, содержание лецитина в рыбном ту-

В состав лецитиновых кислот (пальмитиновой, линоленовой, арахидоновой). Лецитины могут иметь



¹⁾ Die Fischwirtschaft. 7.

Очистка лецитина достигается посредством осаждения его из алкогольного раствора спиртовым раствором хлористого кадмия; получается светло-желтая восковидная масса, поглощающая кислород воздуха и быстро темнеющая (Erlandsen). Кефалин не дает нерастворимого кадмиевого производного; лецитин-кадмиевое производное, выделенное Thudicum'ом из мозга, представлял собою мономолекулярное соединение CdCl_2 с пальмитилолеиллецитином.

Оно может быть освобождено от кадмия при растирании с углекислым аммонием и абсолютным спиртом и последующем нагревании (Bergell).

До сего времени лецитины не были изолированы в виде индивидуальных соединений; свободная от кефалинов смесь лецитинов была добыта только из яичного желтка, сердечного мускула, мозга, печени и состояла из:

пальмитилолеиллецитина	с водным числом.....	32,64
пальмитиларахидониллецитина	" " "	126,95
стеарилолеиллецитина	" " "	31,50
стеариларахидониллецитина	" " "	122,65

Из бобов сои выделены β -лецитины посредством бромидной смеси (Joshi-kuni Jokuуата и Bunsuke Suzuki): пальмитилдибромстеарил- β -лецитин (пальмитилолеиллецитин); ди-(дибромстеарил)- β -лецитин (диолеиллецитин); дибромстеарилтетрабромстеарил- β -лецитин (олеиллинолеиллецитин); пальмитилтетрабромстеарил- β -лецитин (пальмитиллинолеиллецитин); пальмитилгексабромстеарил- β -лецитин (пальмитиллинолениллецитин).

Выходы лецитинов, при очистке их через хлористый кадмий, незначительны. 20 кг печени дает 55 г (0,22%); 20 кг мозга 30 г (0,12%). Общее содержание фосфатидов ■ мясе сельдей 3,6%, в печени рыб 12,6%; ■ молоках 10,3%; в икре 13,9%, считая на сухое вещество. Сырое мясо морских рыб содержит лецитинов от 0,1 до 0,7%, мясо крабов 1,1%. (O. Bähr и O. Wille)¹⁾. Содержание лецитина в рыбном туке, больше чем в семенах растений.

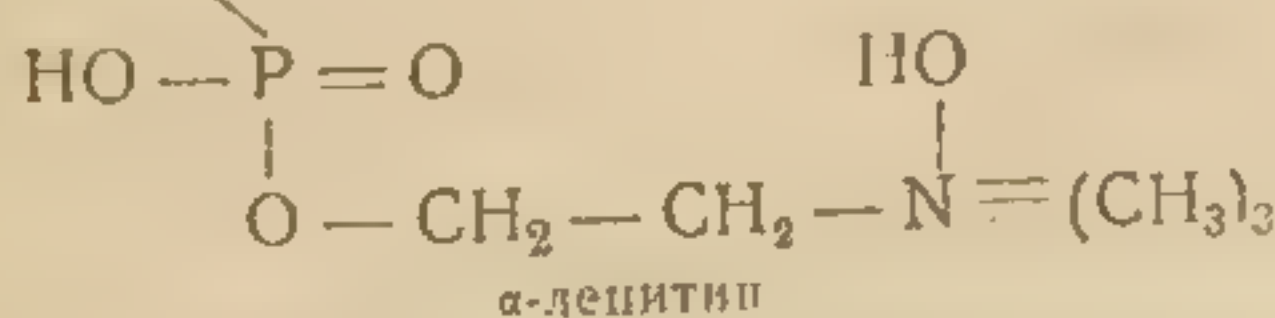
Строение лецитинов.

В состав лецитинов входят: глицерол, две частицы жирной кислоты (пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая, линоленовая, арахидоновая $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$) и одна частица холина. Лецитины могут иметь строение α или β .

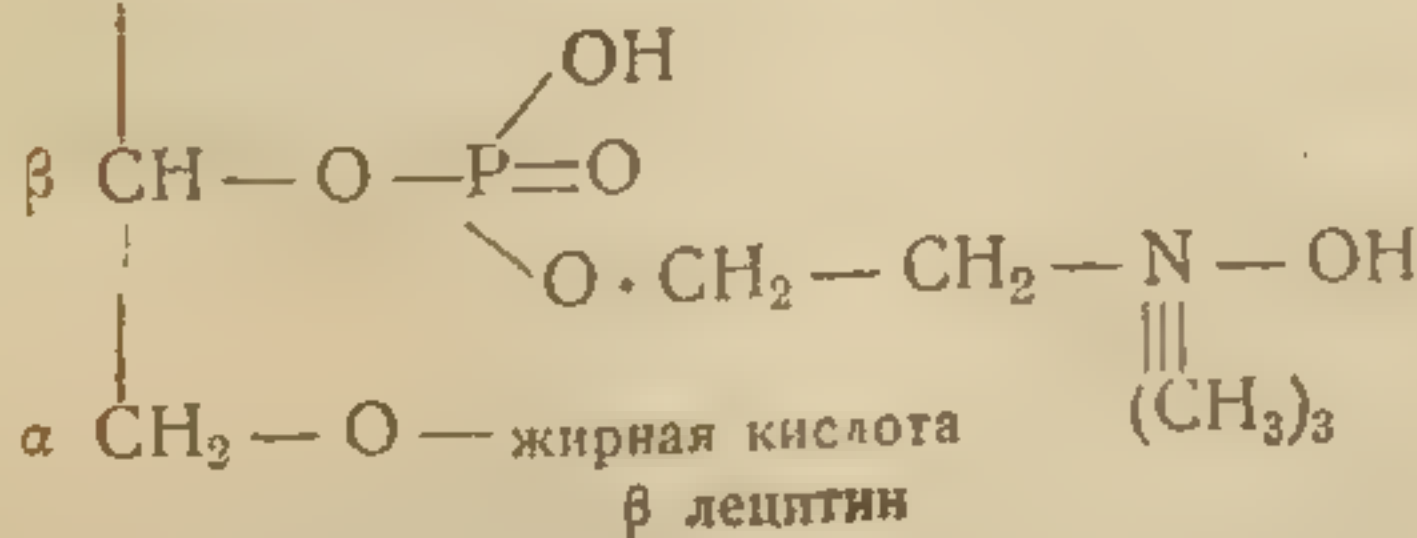
α CH_2O — жирная кислота

β CHO — жирная кислота

■ CH_2O

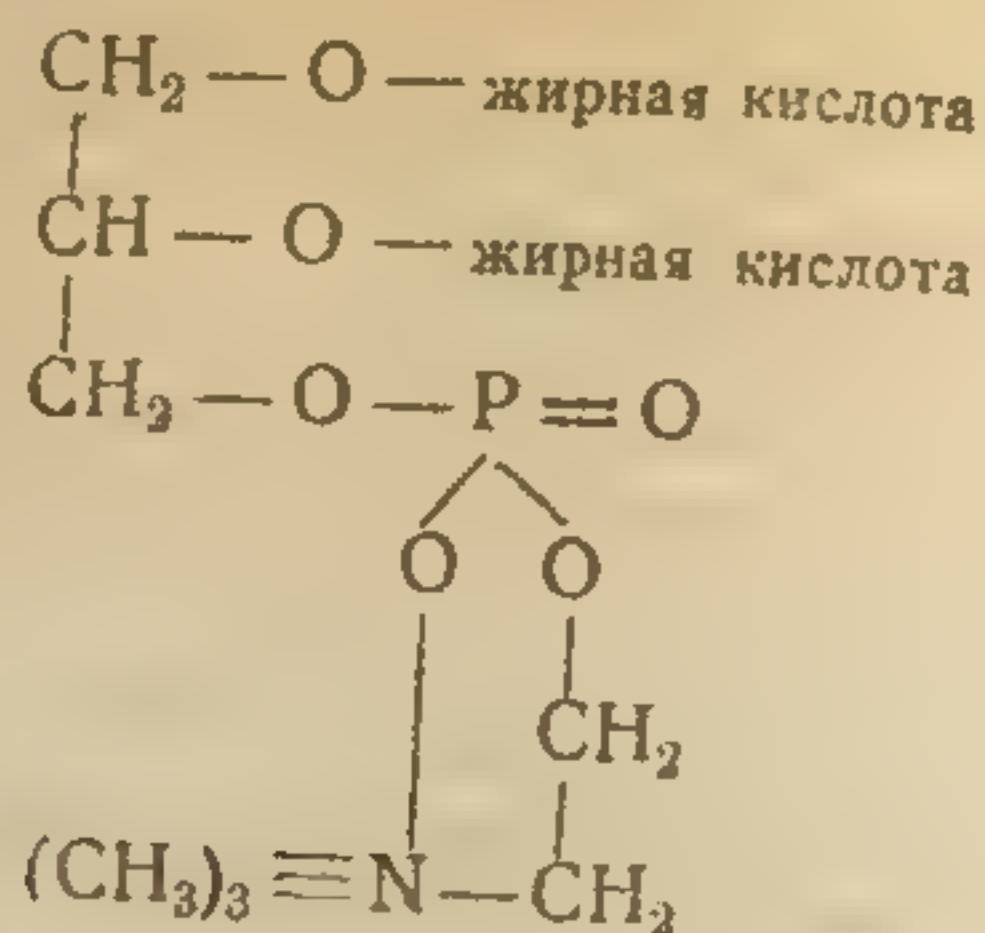


α $\text{CH}_2 - \text{O}$ — жирная кислота

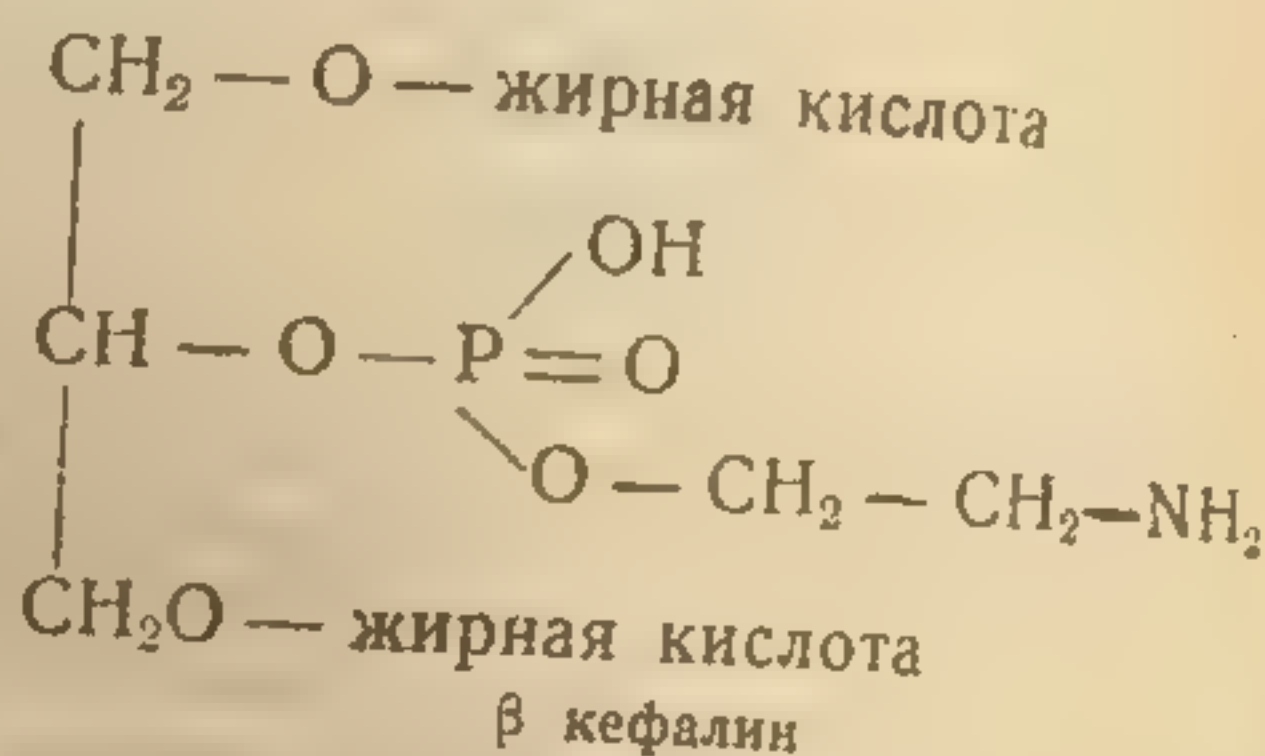
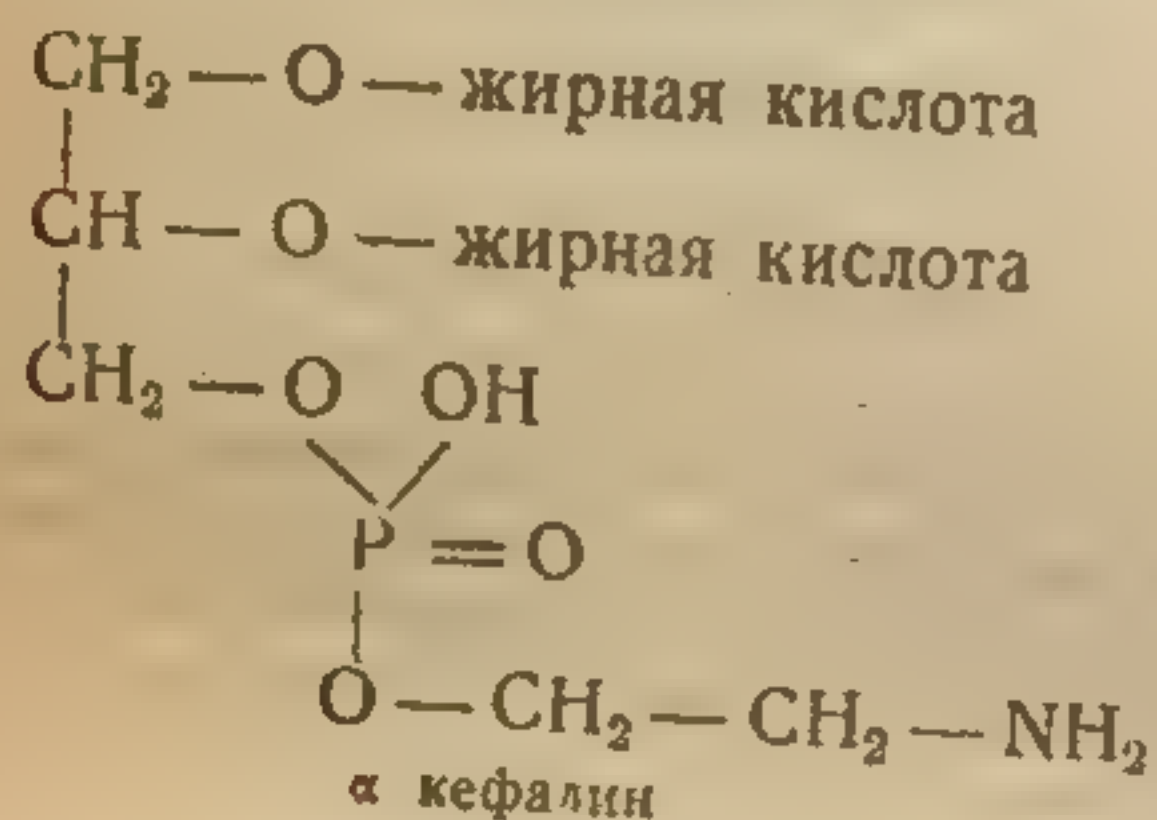


¹⁾ Die Fischwirtschaft. 7, 113, 129 (1931).

Лецитинам в отличие от кефалинов свойственна следующая ангидридная формула:



Кефалины также могут иметь α и β строение; они содержат вместо холина коламин.



В состав кефалинов входят следующие жирные кислоты: стеариновая, олеиновая, линолевая, арахидоновая, бехеновая $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2$, с иодным числом 305; последняя встречается в мозге человека (E. Klenk).

Из мозга были выделены следующие кефалины: стеариллиноилкефалин и стеариларахидонилкефалин (H. Rudy и J. Page). В бобах сои обнаружены: линолеилстеарил- β -кефалин, линоленилстеарил- β кефалин (B. Suzuki и U. Nishimoto). При действии формальдегида на кефалин он превращается в лецитин. Кефалин как одноосновная кислота титруется с фенолфталеином, а лецитин нейтрален и не титруется.

Кефалин содержит определяемый по Слайку аминокислот, а лецитин не содержит (Hoesch).

Количество лецитина может быть определено по находящемуся в нем холину, который при окислении перманганатом дает триметиламин, титруемый H_2SO_4 (W. Lintzel и G. Monasterio¹⁾).

Лизоцитины.

Интересно отношение лецитина к водному раствору змеиного яда; если яд кобры встряхивать с хлороформным раствором лецитина, то образуется кобралецитид, обладающий сильным гемолитическим действием (Kyes); как оказалось, лецитин теряет при этом одну частицу предельной жирной кислоты (лизоцитин Delezeney²⁾).

¹⁾ Zeit. physiol. Chem. 51, 71 (1901). Ber. deut. chem. Ges., 33, 2584 (1900).
²⁾ Biochem. Zeit. 241, 273 (1931).

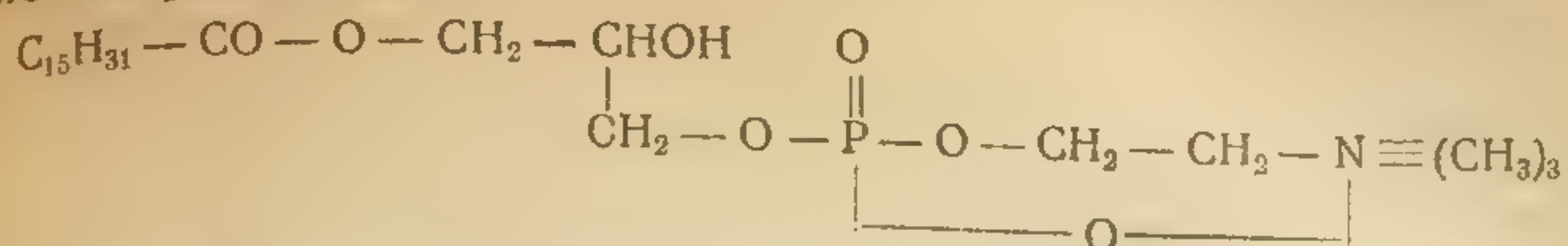
Спиртов...
 цитин, найд...
 золотых ры...
 $\text{C}_{15}\text{H}_{31} - \text{C}$

Подобно...
 лийный. Лизо...
 на него кле...
 фонокислоты...
 лоту, жирны...
 в плаценте б...
 действующег...
 образовавшие...
 ствие змеин...
 и обусловлен...
 Если сдел...
 из последнег...
 золецитин и...
 стеариллецит...
 ностью.

Нейротокс...
 ством к нервн...
 исчезает посл...
 ства и центри...
 элективность...
 восприимчиво...
 vitro нейрото...
 фиксировать...
 и различные...
 спартеином, с...
 нервное веще...
 спартеина. Пр...
 равление пос...
 скорость диф...
 и нервная тк...
 спартеином, е...
 индифферент...
 животное пог...
 лика; инокул...
 смертельной...
 спустя 1 мину...
 Скорость д...
 стве минераль...

¹⁾ Chem. Zentr...
²⁾ M. Phis...
 Presse médicale 19...
 Tiere und tierische

Спиртовый экстракт из полированного риса содержит лизоцитин, найденный также в яде кобры; он ядовит для мышей и золотых рыбок ¹⁾.



Подобно яду кобры влияют яды других змей, а также пчелиный. Лизоцитин может быть получен из лецитина при действии на него клешевинной липазы, а также октогидроантраценсульфокислоты. Осиный яд разлагает лизоцитин на фосфорную кислоту, жирные кислоты и холин. На разных стадиях беременности в плаценте было обнаружено значительное количество сильно действующего токсически ацетилхолина (от 59 до 280 мг на 1 кг) образовавшегося при расщеплении лецитина (Р. Hauptstein). Действие змеиных ядов на лецитин носит энзиматический характер и обусловлено наличием лецитиназ.

Если сделать прививку кобры к яичному желтку, то затем из последнего можно получить через кадмиевое соединение лизолецитин и лизокефалин. Лизолецитин имеет строение моностеариллецитина и обладает сильной гемолитической способностью.

Змеиные яды.

Нейротоксины змеиных ядов обладают специфическим сродством к нервной ткани ²⁾. Токсичность яда *Ancistradon*, например, исчезает после взбалтывания яда с эмульсией мозгового вещества и центрифугирования; другие ткани не обладают подобной избирательностью к яду (Calmette). Нервное вещество свиньи, не восприимчивой к змеиному яду, не способно фиксировать *in vitro* нейротоксина *Vipera Aspis*. Нервное вещество способно фиксировать не только яды, но и алкалоиды, например, спартеин и различные красители. Змеиный яд может быть инактивирован спартеином, однако не *in vitro*, а только *in vivo* (в живом теле); нервное вещество как бы испытывает иммунизацию под влиянием спартеина. При инъекции смеси спартеина и змеиного яда, отравление последним не имеет места, ибо надо полагать, что скорость диффузии у спартеина более велика, чем у змеяда, и нервная ткань (ее ганглии) насыщается в первую очередь спартеином, еще до проникновения змеяда, который становится индифферентным. Если впрыснуть спартеин после змеяда, то животное погибает, ибо скорость диффузии змеяда очень велика; инокуляция крысы (прививка яда) на кончике хвоста смертельной дозой змеяда убивает животное, даже если ему спустя 1 минуту отрезать хвост у корня (опыт Calmette'a).

Скорость диффузии спартеина можно увеличить при посредстве минеральной воды. Сульфат спартеина в количестве 7 мг

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1930. II, 1996.

²⁾ M. Phisalix. Animaux venimeux et venins. 1922. I и II; G. Billard Presse médicale 1927 Nr. 8; Comp. rend. Soc. biol. 1926; G. Venzmer. Giftige Tiere und tierische Gifte, 1932.

на 100 г живого веса убивает морскую свинку; но если взять спартеина 10 мг и вместе с ним впрыснуть 5 куб. см минеральной воды (смесь Le Bourboule и Mont-Dore), то не наступает интоксикации. G. Billard назвал это явление анаготоксическим действием. Испытав яд *Vipera Aspis*, дифтерийный токсин и тетанотоксин, он показал, что каждому из этих невротоксинов можно приурочить обезвреживающую минеральную воду (Chatel-Guyon, Saint-Nectaire, La Bourboule и т. д.)¹⁾. Некоторые свободные ионы электролитического комплекса минеральной воды фиксируются токсинами и их обезвреживают. Нейротоксин, фиксируя какой-либо специальный ион, находимый им в минеральной воде (Ag, Mn, Zn, Co, Ni, Cu и т. д.), испытывает изменения, делающие его неактивным. Например, известно, что нейтральные соли щелочных металлов противодействуют активации трипсина кальцием (Delezenne). Свободные ионы минеральной воды способны фиксироваться нервным веществом, и оно становится невосприимчивым к отравлению.

В то время как лецитин способен фиксировать дифтерийный токсин, холестерол его не фиксирует; тетаноллизин обезвреживается холестеролом, а тетанотоксин протагоном.

Лецитиновые энзимы.

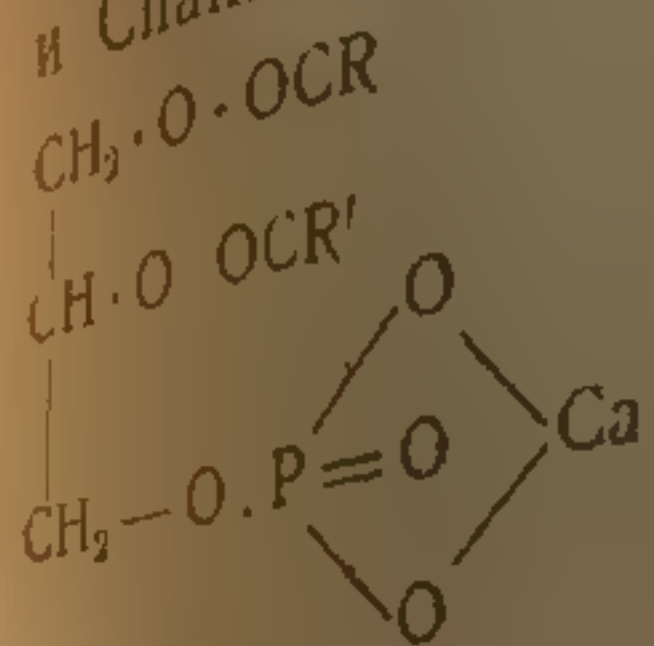
Расщепление лецитина производится 4 типами специфических энзимов: 1) лецитазы А отщепляет только одну молекулу жирной кислоты с образованием лизоцитина; 2) лецитазы В отщепляет две частицы жирной кислоты от лецитина и одну частицу от лизоцитина; 3) лецитазы С отщепляет холин из лецитидов с образованием стеарин-(пальмитин или олеин)-глицерин-фосфорной кислоты; 4) лецитазы D расщепляет лецитиды на холинфосфорные эстеры и моно- или диглицерид. Лецитаза А обнаружена в пчелином и в змеином яде, а также в панкреасе. Лецитаза В — в *Aspergillus Oryzae*. (A. Contardi и A. Ergoli)²⁾.

Превращение жиров в глюкоиды.

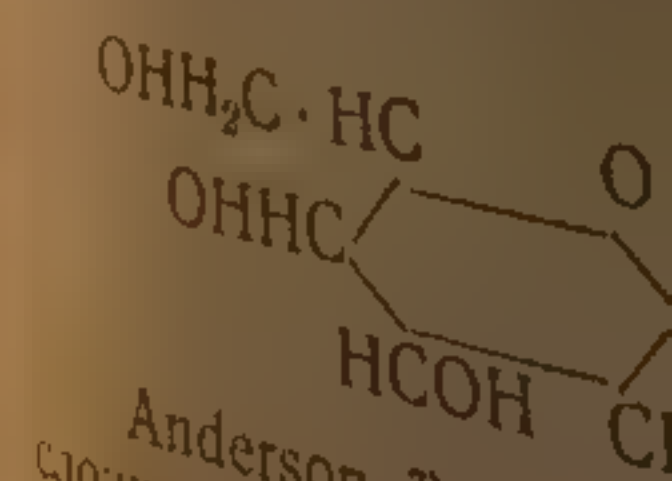
Фосфатиды принимают деятельное участие в процессе превращения жиров в глюкоиды (сахарификация жиров). Ненасыщенные жирные кислоты, связанные с фосфатидами, весьма легко подвергаются окислению и на определенной стадии окисления отщепляются от молекулы фосфатида. Последний затем регенерируется, соединяясь с непредельными жирными кислотами или с предельными кислотами, которые испытывают ту же участь, а именно, дегидрирование и окисление с образованием многих окси- и кетогрупп. Жирные кислоты жиров молока отщепляются в молочной железе из фосфатидов крови. В печени, совершенно лишенной глюкогена, наблюдается сахарообразование за счет жирных кислот из фосфатидов печени; прибавление фосфатида к

¹⁾ Аналогичные результаты были получены И. Свешниковой с препаратом в Бальнеологическом институте в Пятигорске.
²⁾ Biochem. Zeit. 261, 275, 1933.

изолированной и выделение сахараобразован На пути преряд промежуточфатидные кисломонофосфорная Из листьев эфире фосфатид двух жирных кислот кальция (пальми и Channon).



При получении (пшеничной муки обнаружено содержание фосфорной кислоты количество которой 17,9% (семена белозу, галактозу и в фатидах в виде ко В „манне“, сеце чающейся также в монофосфат трегамного на две част



Anderson³⁾ изоли сложного строения, да

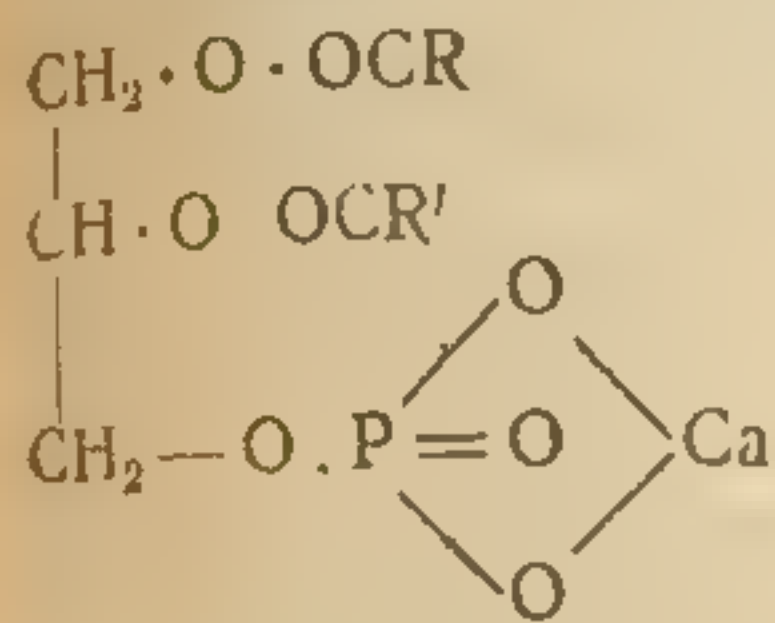
гли глю неи пал оле фти

Фтиоевая кислота патогенных свойств зывает развитие тип

¹⁾ Zeit. physiol. C
²⁾ P. Levene
545 (1925) 68, 285 (19
³⁾ Journ. biol. Che

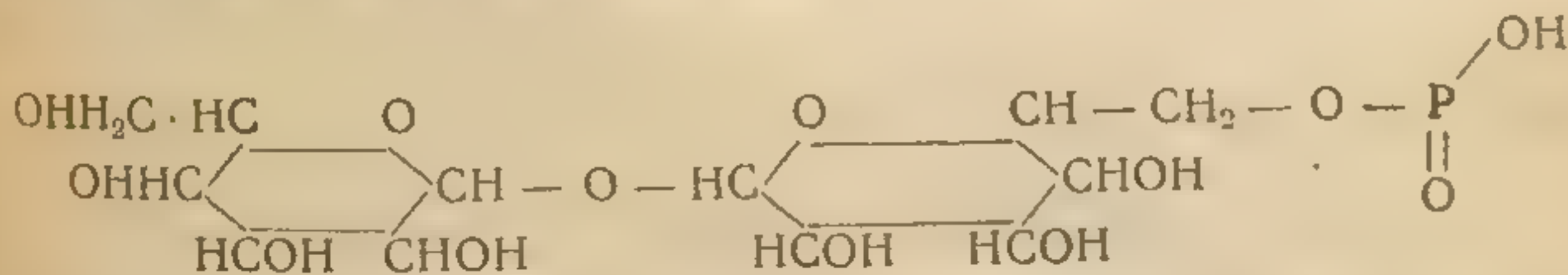
изолированной печени собаки, усиливает потребление кислорода и выделение углекислоты, количество кетоновых тел и процесс сахарообразования (Н. Jost) ¹⁾.

На пути превращения от фосфатида к глюкозиду находится ряд промежуточных инстанций, каковыми можно признать фосфатидные кислоты и глицеринофосфорные кислоты, гексозомонофосфорная кислота Robison'a и лактацидоген.



**α-диглицеридфосфорная
кислота**

При получении фосфатидов из растительных материалов (пшеничной муки, овсяной муки, семян люпина и т. п.) было обнаружено содержание ■ этих фосфатидах не только глицерин-фосфорной кислоты, холина, жирных кислот, но ■ глюкоидов, количество которых варьировало от 2,48% (*Boletus edulis*) до 17,9% (семена белого люпина). Эти глюкоиды представляли глюкозу, галактозу или пентозу, а, быть может, находились в фосфатидах в виде комплексных сахаридов ²⁾.



глицеринофосфорной кислоты.....	5,4 ⁰ / ₀
глюкозы.....	13,9 ⁰ / ₀
неизвестного сахара.....	13,8 ⁰ / ₀
пальмитиновой кислоты.....	12,8 ⁰ / ₀
олеиновой кислоты.....	1,8 ⁰ / ₀
фтиоевой кислоты.....	20,9 ⁰ / ₀

¹⁾ Zeit. physiol. Chem. **197**, 90 1931. Gazz. chim. ital. **63**, 37 (1933).

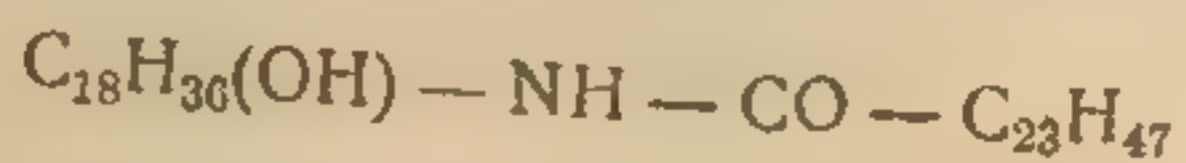
2. Сфингомиэлины. Протагон.

Сфингомиэлины, открытые Thudicum'ом, принадлежат к диаминофосфатидам. Они нерастворимы в эфире и не заключают в себе глицерола. Встречаются они в наибольшем количестве в мозге и в нервной ткани, но кроме того в почках, печени, селезенке, желтке яйца и т. д. Сфингомиэлины трудно растворимы в пиридине и могут быть отделены от сопутствующих им цереброзидов, которые легко в пиридине растворимы. Высушенный мозг извлекают кипящим спиртом; по охлаждении спиртового экстракта выпадает осадок, который извлекается эфиром и ацетоном. Нерастворимый в эфире и ацетоне остаток растворяют в горячем техническом пиридине. Пиридиновый раствор по охлаждении выделяет осадок; в фильтрате находятся сфингомиэлины, фильтрат концентрируют в вакууме и осаждают ацетоном. Осадок растворяют в смеси 5 частей лигроина и 1 части спирта и осаждают спиртом, фильтруют и оставляют фильтрат при 0°. Снова фильтруют, концентрируют в вакууме и вливают в избыток ацетона. Осадок перекристализовывают из смеси равных частей хлороформа и пиридина (Levene).

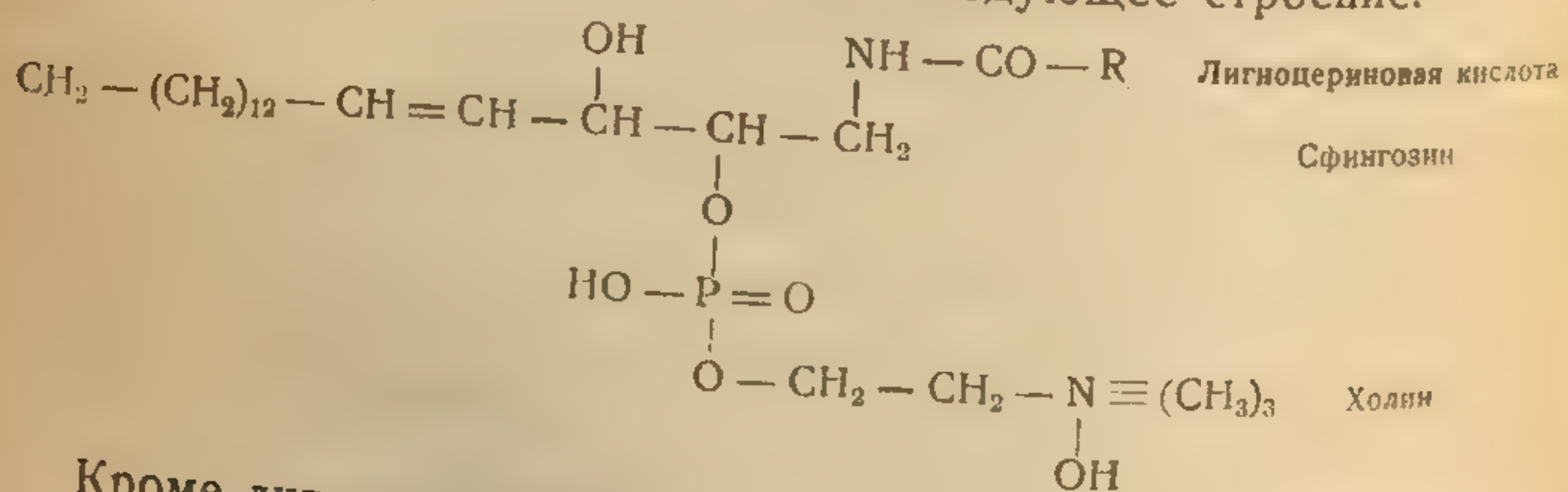
Сфингомиэлины представляют собою кристаллические вещества с т. пл. 196—199°. Они легко растворимы в смеси хлороформа с метиловым спиртом и трудно растворимы на холоду в спирте и в пиридине. Сфингомиэлины дают соединения с хлористым кадмием и хлорной платиной.

При расщеплении сфингомиэлинов серной кислотой или баритовой водой обнаружены следующие продукты: 1) холин, 2) сфингозин, аминоалкоголь состава $C_{18}H_{37}N_2O_2$; 3) жирные кислоты (стеариновая, лигноцериновая, нервоновая).

При неполном расщеплении сфингомиэлина образуется лигноцерилсфингин:

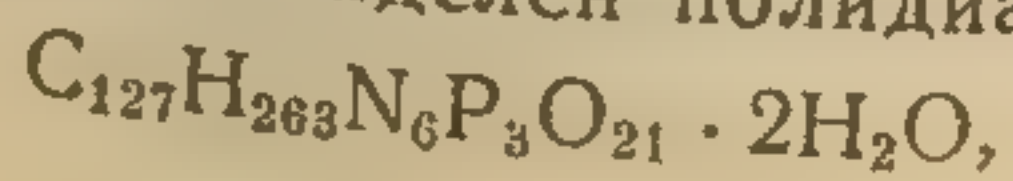


Сфингомиэлин по Levene имеет следующее строение:

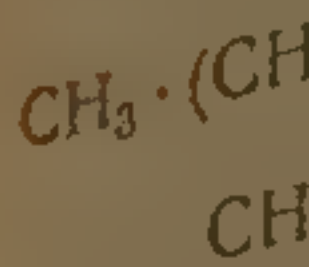
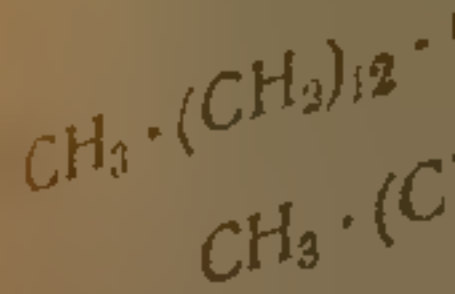
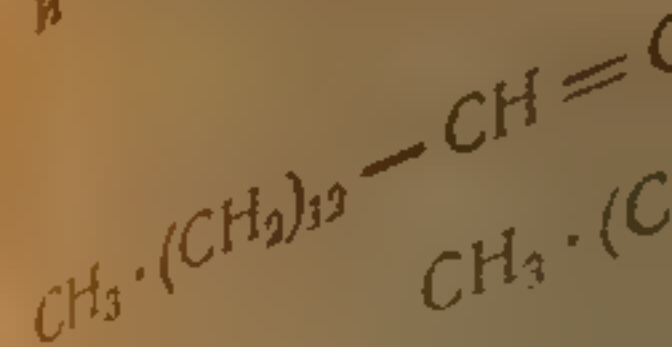


Кроме лигноцерилсфингомиэлина в мозге находятся стеарилсфингомиэлин и нервонил-сфингомиэлин. Цереброзиды имеют аналогичное строение, только вместо фосфорнохолинового эфира, они заключают в себе галактозу.

Из печени свиньи был выделен полидиаминофосфатид

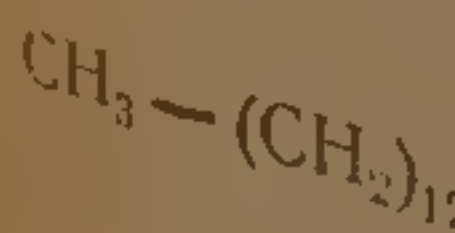


состоящий из на-
и лигноцерилсфин-



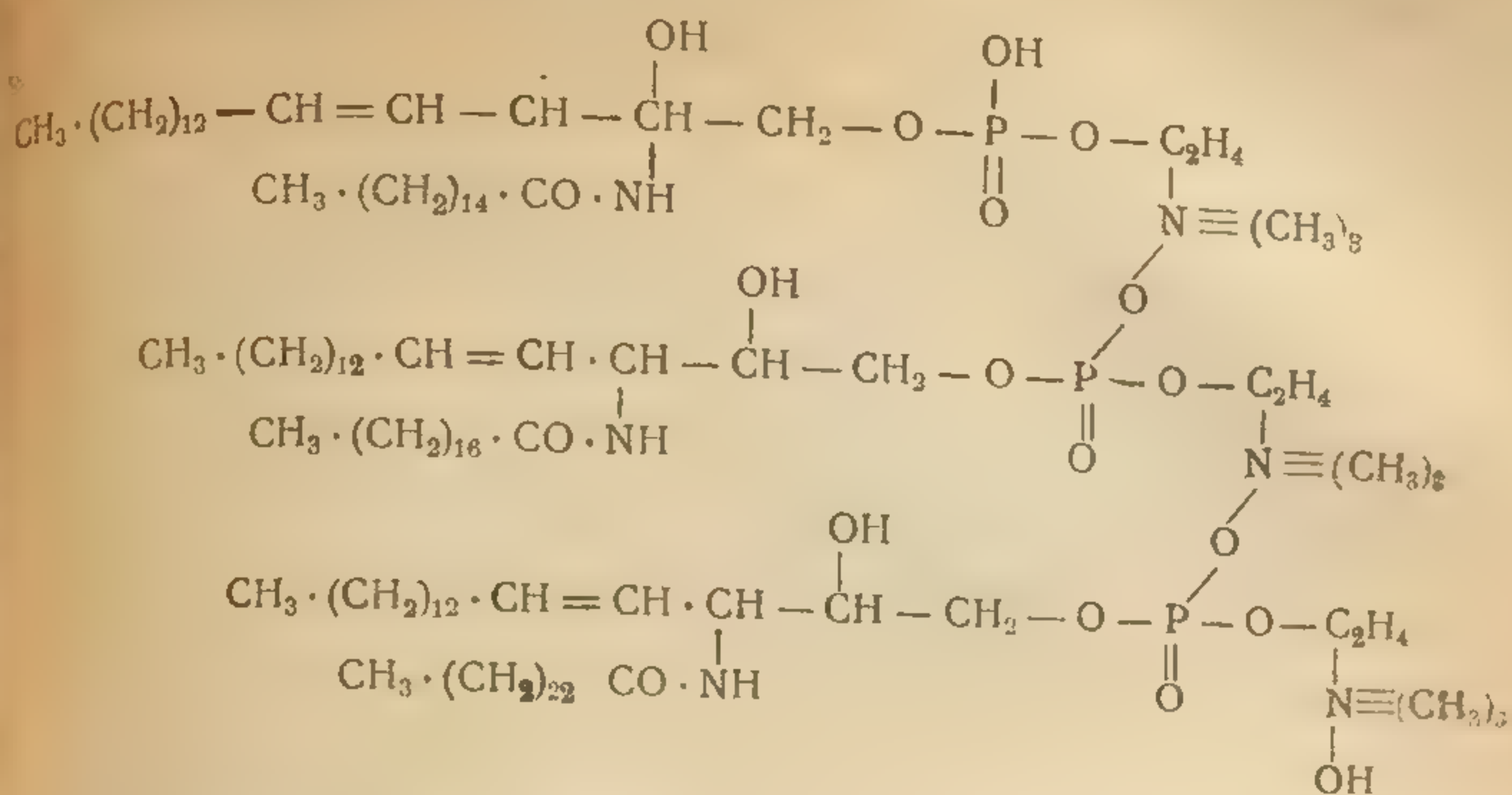
(E. Fränkel, F.
Выделенное Li
объектов (лейко
атеросклеротичес
охлаждении спир
талось многими
Wörner и Thierfel
сфингомиэлина и

Цереброзиды
вещеского мозга;
свободные от ф
известно четыре
нервон. Они зат
века и животны
также у растени
галактозы, сфин



) Zeit. physiol.

состоящий из пальмитилсфингомиэлина, стеарилсфингомиэлина и лигноцерилсфингомиэлина. Его строение следующее:

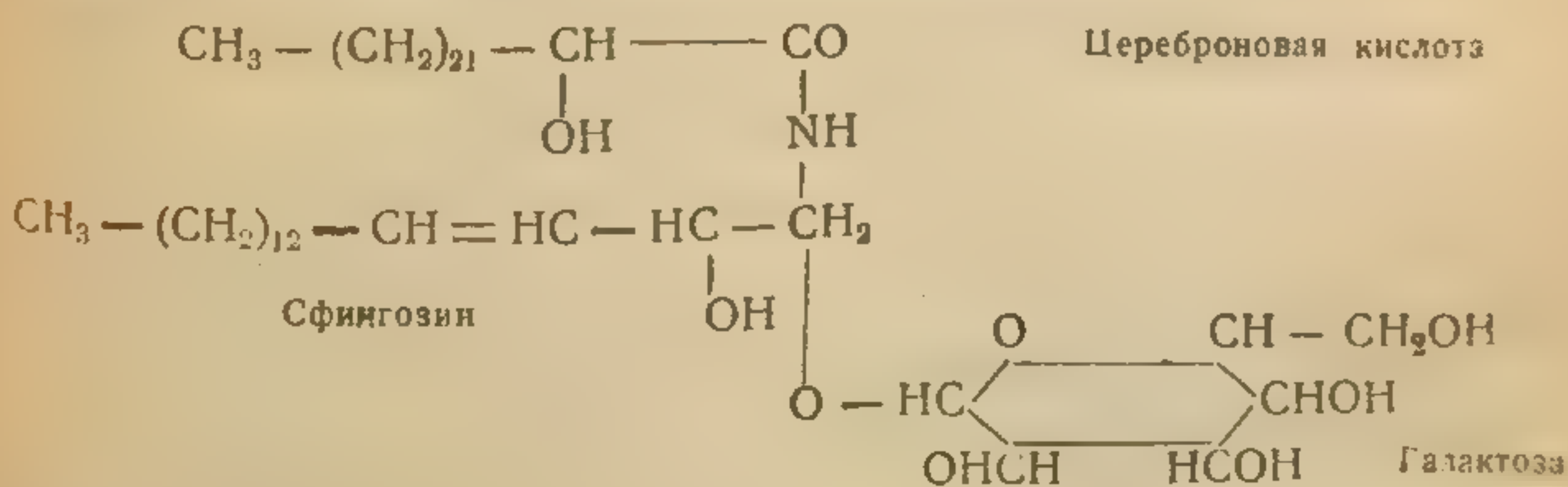


(E. Fränkel, F. Bielschowsky u. S. Thannhäuser) ¹⁾.
 Bezugspreis: 1 Mark.

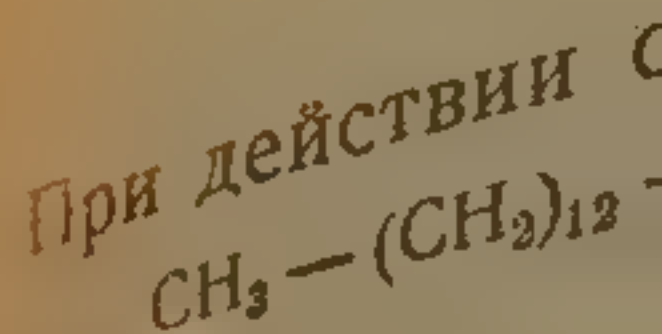
Выделенное Liebreich'ом из мозга, а затем из многих других объектов (лейкоциты, надпочечники, слюна, гипернефромы атеросклеротической аорты) белое вещество, осаждающееся при охлаждении спиртовых вытяжек и названное протагоном, считалось многими авторами однородным мозговым веществом. Wörner и Thierfelder показали, что *протагон* представляет смесь сфингомиелина и цереброзидов.

3. Церебросиды. Цереброн.

Цереброзиды были выделены в 1874 г. Thudicum'ом из человеческого мозга; они представляют собою азотсодержащие, но свободные от фосфора вещества. Их до настоящего времени известно четыре: 1) френозин, 2) керазин, 3) нервон, 4) оксинервон. Они затем были обнаружены не только в мозге человека и животных (рыб, птиц), но и в большинстве органов, а также у растений и грибов. Френозин или цереброн состоит из галактозы, сфингозина и цереброновой кислоты:

¹⁾ Zeit. physiol. Chem. **218**, 1 (1933).

Лигноцериновая
новую кислоту C_{21}
 $CH_3 - (CH_2)_{12} -$



образуется , НОС -

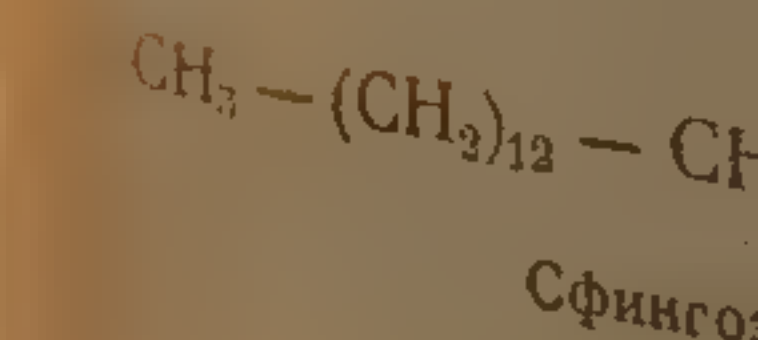
а затем

это последнее
диоксимасляной ки

Нервон $C_{48}H_{91}$:
слоты, 1 молекулы

Это — кристалли
Иодное число 62,7.

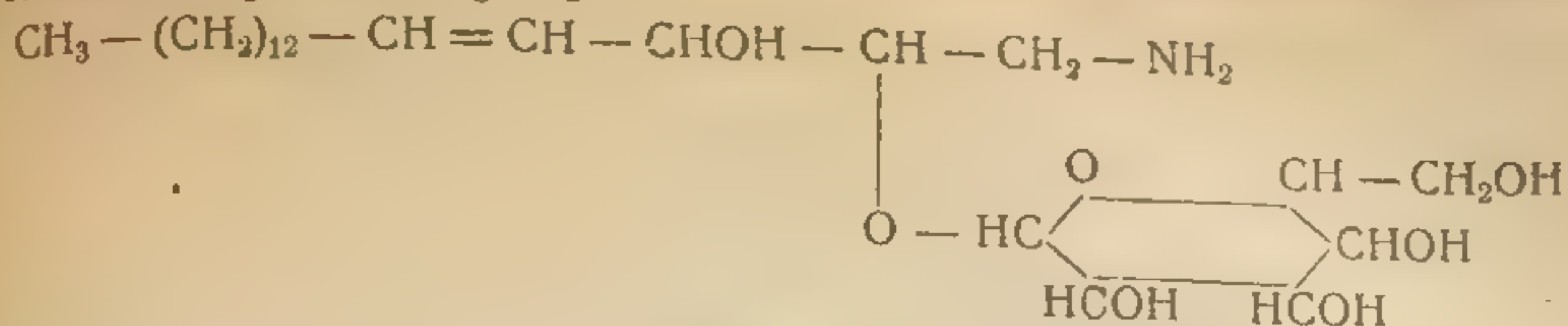
Иодное число 62,7.
Строение нерво
 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-$



Жирные кислоты
Нервно-строение.
переход

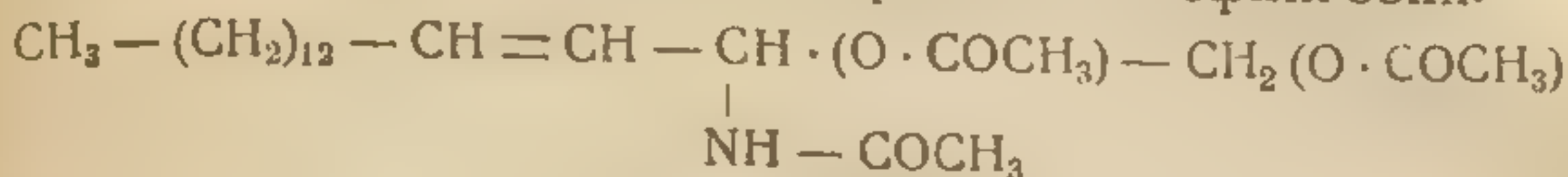
Нервоновая кислота
переходит, при ги
зонировании рас
имеет $\Delta^9/10$.
Лигноцереновая
тождественна с си

Лигноцериновая кислота при нагревании переходит в нервоновую кислоту $C_{24}H_{48}O_2$.

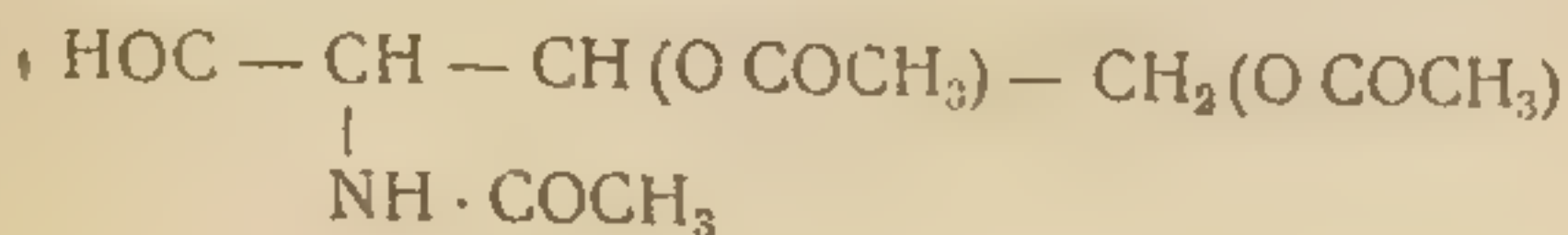


Психозин

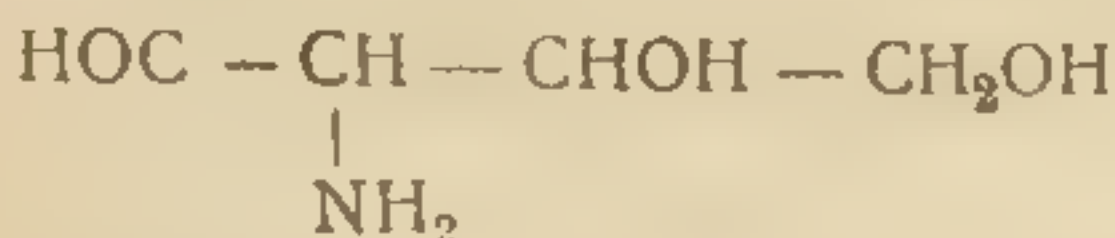
При действии озона на ацетилованный сфингозин:



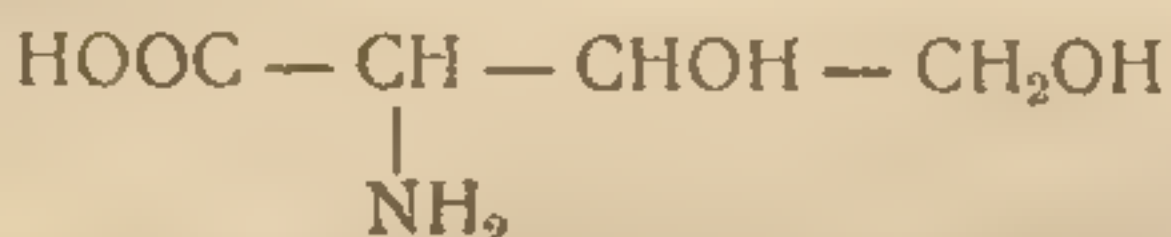
образуется



а затем



это последнее соединение окисляется бромом до α -аминодиоксимасляной кислоты:

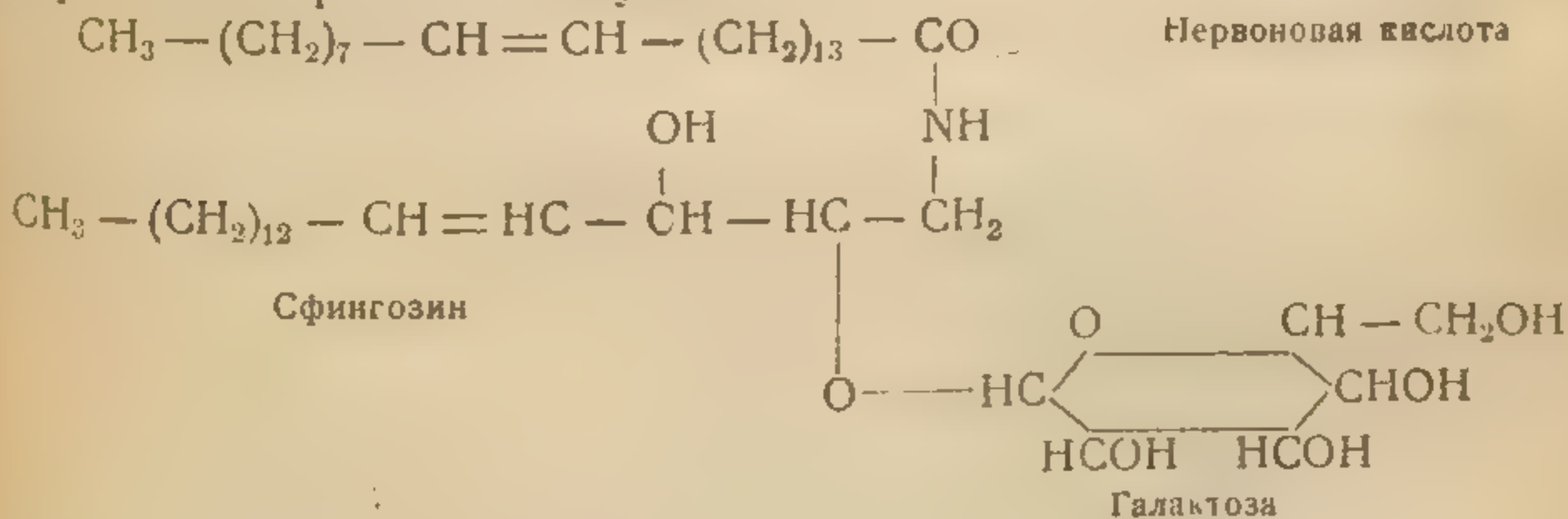


Нервон $C_{48}H_{91}NO_8$ состоит из 1 молекулы нервоновой кислоты, 1 молекулы сфингозина и 1 частицы галактозы.

Это — кристаллическое вещество с т. пл. 180° ; $[\alpha]_D^{16} = -4,33^\circ$.

Иодное число 62,7.

Строение нервона следующее:



5. Цереброновая и нервоновая кислоты, их разделение, свойства и строение.

Жирные кислоты, выделяемые из цереброзидов, имеют нормальное строение.

Нервоновая кислота $CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_{13} - COOH$ переходит, при гидрировании в тетракозановую кислоту. При озонировании расщепляется на пеларгоновую кислоту, т. е. имеет $\Delta^9/10$.

Лигноцериновая кислота $CH_3 - (CH_2)_{22} - COOH$ из керазина тождественна с синтетической нор-тетракозановой кислотой.

Цереброновая кислота $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{21} - \text{CHOH} - \text{COOH}$ окисляется в лигноцериновую.

Оксинервоновая кислота $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_{12} - \text{COOH}$ переходит при гидрировании в цереброновую кислоту, т. е. представляет собою α -окси-тетракоза кислоту.

Разделение этих кислот по Klenk'у¹⁾ достигается следующим образом:
Цереброн расщепляют метилово-алкогольной H₂SO₄

Цереброн расщепляют метилово-алкогольной H_2SO_4 ; образующийся при этом осадок содержит метиловые эфиры насыщенных кислот лигноцериновой и цереброновой. Фильтрат вытряхивают петролевым эфиром, а экстракт для удаления метилового спирта промывают водой. В петролевом эфире остаются непредельные кислоты (нервоновая и оксинервоновая). Предельные кислоты в эфирном растворе обрабатывают алкогольным раствором $\frac{1}{2} NaHO$, при чем выпадает нерастворимая в эфире натровая соль цереброновой кислоты. Эфирный фильтрат содержит метиловый эфир лигноцериновой кислоты. Фракцию непредельных кислот, растворимую в петролевом эфире, выделяют с $NaHO$ и с метиловым спиртом.

Фракцию непредельных кислот, растворимую в петролейном эфире, обмыливают с NaHO , и свободные кислоты осаждают насыщенным метилалкогольным раствором ацетата магния, причем осадок переходит только оксипер-

1) 398,5 г растворимых в эфире фосфатидов; в них находилось:

1) 398,5 г растворимых в эфире фосфатидов: в них найдено 13,9 г пальми-
тиновой и 37,1 г стеариновой кислоты, 69,1 г, олеиновой, 15,2 г кислоты C_{22} ,
34,2 г C_{22} , обе из высоконепредельных.

2) 340 г протагона, нерастворимого в эфире и состоявшего из смеси ми-
лина и эстериобразных соединений;

а) легко омыляемых и дающих пальмитиновую (6,4 г), стеариновую (8,8 г), нервоновую (4,1 г) кислоты;

в) трудно омыляемых, дающих стеариновую (11,9 г), цереброновую (35,0 г), лигноцериновую (11,0 г), оксинервоновую (19,3 г) и нервоновую (28,4 г) кислоты.

6. Техническое получение лецитина.

Лецитин имеет большое значение в пищевой промышленности, благодаря своей питательной ценности, как носитель фосфора, а также благодаря высокой эмульгирующей способности. Лецитин применяется в маргариновом и в кондитерском производствах. Чаще всего он берется в виде яичного желтка, содержащего 90% лецитина или в виде препарата соевого масла, заключающего 40% жира и 60% лецитина (витамаргарин). В кондитерском деле лецитин применяется для повышения текучести шоколадной массы (кувертюра), что дает возможность понизить прибавку масла-какао в кувертюре на 5%, не изменяя свойств кувертюра. Добавление лецитина предохраняет шоколад от „поседения“, дефекта развивающегося при хранении. Лецитин употребляется также в бисквитном производстве.

Источниками для получения лецитина служат кроме яичного желтка и соевых бобов еще дрожжевой лецитин. Дешевым сырьем могут служить желтки яиц кайр, обитающих в огромном количестве на птичьих базарах Новой Земли²⁾. По способу получения лецитин подразделяется на:

По способу Шульца лецитин извлекается из высушенного материала сначала эфиром, затем абсолютным спиртом. Из соевых бобов и из дрожжей может быть добыт лецитин в количестве 2%. Другой способ (германский патент № 464 554) состоит в обработке материала кипящим ацетоном, а затем абсолютным спиртом. Третий способ (Вагелера) заключается в обработке материала 95%-ным этиловым спиртом в течение 10 часов. Соевый шрот при извлечении кипящим спиртом, дает выходы лецитина до 1,3%. Лецитин выпадает в виде осадка при сильном охлаждении спиртового раствора, при этом извлечение шрота рационально вести спиртом при 60° 4 раза по 1 часу. Хорошие результаты в смысле выходов и чистоты лецитина получены при извлечении его смесью спирта и бензина, что позволяет соединить извлечение жира и извлечение лецитина в одном процессе, пользуясь последовательно бензином, спиртом и их смесью.

²⁾ Портенко. Орнитофауна Невы, 3

2) Портенко. Ornithofauna Новой Земли. Труды Биохимической Ла-
боратории II, приложение, 1932.

7. Стероиды, их

7. Стеролы, в частности, как непроводимые в жире, при определенном соотношении между жирными кислотами; оно колеблется в пределах 108—110°.

С другой стороны между холестерином и сопротивляемостью к инсулину клетки,

а также водоемко
ходится в состоян
ствами; холестеро

Микроструктура

Микроструктура
стерола, ибо он, с
протоплазмы, сос

протоплазмы, соо
образований. Пред

холестерол может
ограничивая их с

ограничивая их с
своего строения, с
ческого ядра с

ческого ядра с по
связей, стеролы сл
ционирова-

а именно как *вит*

естьма важным се
тельность по се

...ам, а в присутствии
по отношению

представляют собой

...антагонистами
Поэтому понятие
...ового

нового уровня. Ис-

... следует о
... бактериаль
... холестеро

Однако холестерин сап

...尔蒙ам, напр., (

ри полового г
химическом
В его д

В то дериват
зоваться
раст

растительных синтез

1) А

A. Kling

ing. Co

7. Стеро́лы, их физические и динамические свойства.

Стеро́лы, в частности холестерол, имеют очень большое значение, как неременная составная часть всякого живого вещества. Холестерол, совместно с фосфатидами, находится во всяком жире, при чем суще твует некоторое довольно постоянное соотношение между холестеролом и общим количеством жирных кислот; оно называется *липоцитическим коэффициентом*¹⁾. Жиры легких богаты стеролами (0,4%); фосген поглощается стеролами легких, образуя хлороугольный эфир стерола с т. пл. — 108—110°.

С другой стороны, имеется некоторое постоянное соотношение между холестеролом и фосфатидами, от которого зависит сопротивляемость клетки (например, эритроцита), электрическая изоляция клетки, ионопроницаемость клеточной поверхности, а также водоемкость ткани (Mayer и Schaffer). Жир в клетке находится в состоянии тончайшей эмульсии с белковыми веществами; холестерол и его эстеры являются стабилизаторами эмульсии, а также веществами, способными эмульгировать жиры. Микроструктура клетки отчасти обусловлена наличием холестерола, ибо он, облекая изолирующим слоем отдельные участки протоплазмы, сообщает им значение микроморфологических образований. Представляя собой чрезвычайно прочное вещество, холестерол может служить защитным покровом организмов, ограничивая их от внешней среды. Благодаря особенностям своего строения, сочетающего высокую прочность полициклического ядра с подвижностью в нем атомов и неопредельных связей, стеролы служат источником множества веществ, функционирующих в организме, как вещества особого назначения, а именно как *витастеролы* и *гормостеролы*. В этом отношении весьма важным свойством стеролов является их светочувствительность по отношению к коротким, ультрафиолетовым волнам, а в присутствии сенсibilизаторов (эозин, порфирин) — и по отношению к видимому свету. В то время как фосфатиды представляют собою гемолитические вещества, стеролы служат им антагонистами, обладая антигемолитическими свойствами; поэтому понятно сохранение в крови определенного холестеролового уровня. Исключительно важной функцией холестеролов в крови следует считать способность связывания и обезвреживания бактериальных токсинов, подобно тому как связываются холестеролом сапонины и глюкозиды (например, дигитонин). Однако холестерол иногда дает происхождение ядам и половым гормонам, напр., буфо-токсин японской жабы, менотоксин женского полового гормона; токсин гипervитаминовый возникает при химическом преобразовании холестерола; провитамины D суть его дериваты.

В организме животных стеролы могут, повидимому, образоваться синтетически, а не только поступают с пищевыми растительными жирами, где находятся фитостеролы. Подобный синтез холестерола имеет место, например, в курином яйце

¹⁾ A. Kling. Comp. rend. Ac. Sc. 197, 1782 (1933).

(Thannhäuser и Schaber¹). У акул, как мы видели выше, холестерол образуется из сквалена.

Плесневые грибки *Penicillium glaucum* и *puberulum*, *Aspergillus niger*, *Mucormucedo*, *Dematium pullulans*, *Aspergillus oryzae* способны вырабатывать стеролы из глюкозы на следующей смеси: NH_4NO_3 (10,0); KH_2PO_4 (6 — 8); $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5,00); $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,16); $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,05); глюкоза (40,0); вода (1000). Из одного килограмма спор *Aspergillus oryzae* Sumi получил 0,8 г эргостерола; из одного килограмма сухого мицелия Takata добыл 2,8 г эргостерола. От 7,5 до 35,0% взятой глюкозы превращается в стерол, кроме того из глюкозы образуются жиры²⁾. Холестерол нерастворим в воде, слабых кислотах, растворим в спирте.

Холестерол нерастворим в воде, слабых кислотах и щелочах, растворим в спирте, эфире, хлороформе, бензоле, ледяной уксусной кислоте, в эфирных маслах, в жирах, в растворах желчных солей, например, дезоксихолате. Характерными константами для стеролов и их дериватов являются точки плавления и показатели вращения; для холестерина т. пл. равна $148,8^{\circ}$, а угол вращения $31,12^{\circ}$ в 2% растворе эфира.

Холестерол, полученный из желчных камней и подвергнутый очистке через эфир коричной кислоты (холестерил-циннамат) имеет т. пл. $137 - 138^{\circ}$, а показатель вращения: $39,28^{\circ}$. Он отличается от обычного жирового холестерина отсутствием реакции Розенгейма.

В животных органах и шерстном жире обнаружена разновидность холестерина, так называемый метахолестерол, отличающийся способностью фиксировать воду; ему приписывают высокую водоемкость шерстного жира. Метахолестерол плавится при $139-141^{\circ}$ и имеет вращение равное $+33,7^{\circ}$ в 1,24% бензольном растворе. Windaus и Lüders однако отрицают существование метахолестерола, считая его холестероловым производным. В шерстном жире обнаружен также изохолестерол, не дающий соединения с дигитонином; это, повидимому, какое-то производное холестерина. Холестерол ингибирует спиртовое брожение глюкозы (R. de Fazi и F. Pirione). При молочно-кислотном брожении глюкозы молочная кислота фиксируется холестерином, образуя лактат. Маслянокислотное брожение превращает холестерол в метахолестерол, при чем связи $\frac{6}{7}$ холестерина переходят в положение $\frac{6}{5}$. При действии спиртового едкого кали метастерол снова превращается в холестерол (E. Montignie).

8. Цветные реакции на стеролы ⁴⁾.

1. Реакция Сальковского. Хлороформный раствор стерола, по прибавлении конц. H_2SO_4 дает сначала кровавокрасную окраску, которая затем переходит в фиолетовую, серная кислота становится темнокрасной с зеленой флуоресценцией.

¹⁾ Zeitschrift physiol. Chem., **127**. Terroine, Bonnet, Kopp u Vechot.
Bull. Soc. Chim. biol. **9**, 678 (1927).
²⁾ Pruess, Peterson (1931). 269

2) Pruess, Peterson, Steinbock, Fred. Journ. biol. Chem. **90**, 269 (1931). R. Schoenheimer и F. Breusch. Journ. biol. Chem. **103**, 459 (1933). Синтез и разрушение холестерина в организме.

*) A. Wasitzky. Mikrochemie 8 (11), 222 (1933).

446

2. Реакция Либиха при прибавлении уксусно-синим и, наконец, зел. Холестерол, раств. в ацетилом или с хлоридом, дает фиолетовую окраску еще persists. Жит также для количественного определения.

3. Реакция Нейбе-фуралем и конц. Н. кольцо или малиновое при прибавлении концентрированной азотной кислоты, начинающуюся также с желчными кислотами.

4. Реакция Либиха при прибавлении уксусно-синим и, наконец, зел. Холестерол, раств. в ацетилом или с хлоридом, дает фиолетовую окраску еще persists. Жит также для количественного определения.

4. Реакция Лифшица. В пробирку с уксусной кислотой, после короткого кипячения, добавляют H_2SO_4 , дает сразу желтый спектр поглощения для оксиколестерол).

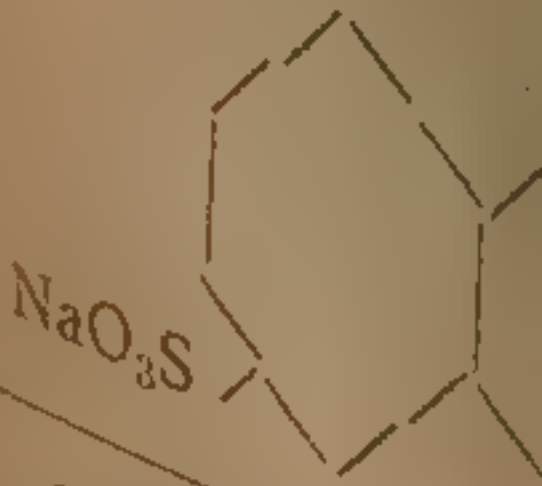
5. Реакция Каленс окраской, которая зат окрасивание.

6. Реакция Розенгейма
кими каплями техничес
а после прибавления хл
ние становится синезел
в красной части спектр

7. Реакция Розенгей
ртути в 100 куб. см НН
а) красное окрашив
рилен, β -холестерол и
его эфиры; изоэргостеро
б) не дают окрашив
(холестерилхлорид, холе
нон, оксихолестериле
стеролы) стигмастерол,
рол, дигидроэргостеро

8. Реакция Тортелли
слоте, по прибавлении
9. Реакция с трихл
ние указывает на наличи
ловом кольце. Оно па
аллохолестерила, холост

Количественное
duschka и Lindner
интенсивности зеле
красителя нафтол-г
плексную соль натр
или 1-нитрозо-2-окс



- 1) A. S. Bernoulli
- 2) Biochem. Journ. 25
- 3) Heiduschka и Grosskopf.

2. **Реакция Либерманна-Бурхарда.** Хлороформный раствор стерола, по прибавлении уксусного ангидрида и конц. H_2SO_4 становится красным, затем синим и, наконец, зеленым.

Холестерол, растворенный в ледяной уксусной кислоте, дает с хлористым ацетилом или с хлористым бензоилом в присутствии хлористого цинка эозиновую окраску еще при разведении холестерина в 80000 раз. Эта реакция служит также для количественного определения холестерина (A. Bernoulli¹⁾).

3. **Реакция Нейберга-Гаухбергера.** С рамнозой или лучше с δ -метилфурфуралем и конц. H_2SO_4 спиртовый раствор холестерина дает малиновое кольцо или малиновую жидкость, показывающую спектральную полосу поглощения, начинающуюся около E и кончающуюся у b . Эта реакция положительна также с желчными кислотами, камфорой, абнетиновой кислотой, гидриумом ретена.

4. **Реакция Лифшиютца.** Раствор нескольких мг холестерина в ледяной уксусной кислоте, по прибавлении небольшого количества бензоилсупероксида после короткого кипячения, охлаждения и прибавления нескольких капель конц. H_2SO_4 дает сразу зеленое окрашивание, или сначала фиолетовое и синее; спектр поглощения дает полосы между C и d , а также на месте D (реакция на оксихолестерол).

5. **Реакция Каленберга.** Холестерол растворяется в $AsCl_3$ с розовой окраской, которая затем становится вишневой. Изохолестерол дает синее окрашивание.

6. **Реакция Розенгейма.** Раствор оксихолестерола в хлороформе с несколькими каплями технического диметилсульфата дает пурпуровое окрашивание, а после прибавления хлорного железа в ледяноуксусном растворе, окрашивание становится синезеленым и смарагдовым; полоса поглощения находится в красной части спектра.

7. **Реакция Розенгейма-Каллау²⁾.** С ртутным реактивом (25 г уксуснокислой ртути в 100 куб. см HNO_3 , уд. в. 1,42).

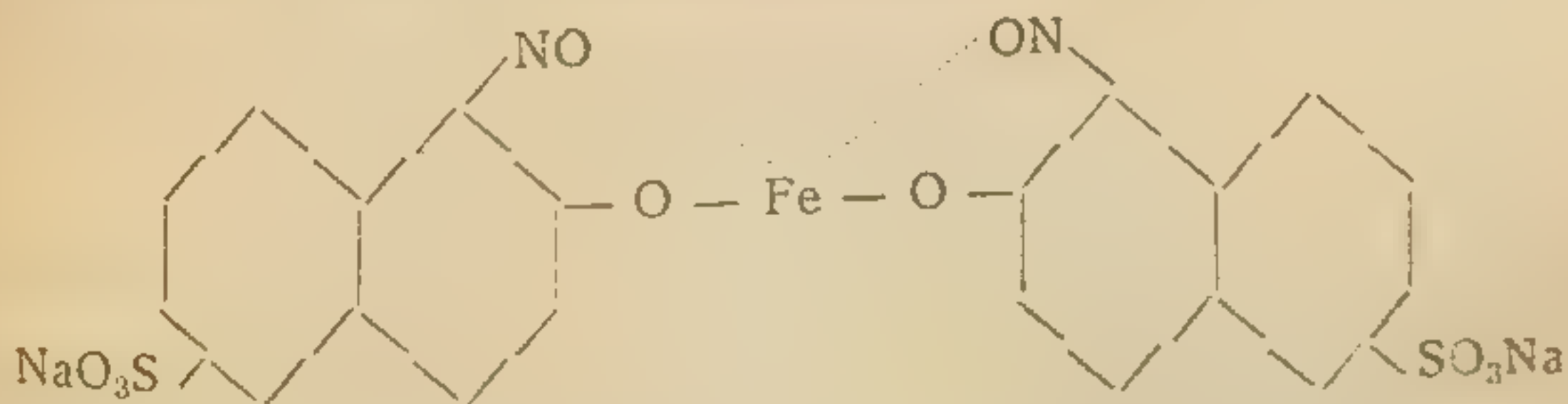
а) красное окрашивание дают: аллохолестерол, аллосито-стерол, холестерилен, β -холестерол и ψ -холестен; синее окрашивание дают: эргостерол и его эфиры; изоэргостерол дает оливкозеленое окрашивание.

б) не дают окрашивания с ртутным реактивом холестерол и его дериваты (холестерилхлорид, холестерилоксид, холестанотриол, холестенон, оксихолестенон, оксихолестерилен, дигидрохолестерол, копростерол, копростанон, фитостеролы) стигмастерол, ситостерол, γ -ситостерол, дигидроситостерол, ланостерол, дигидроэргостерол, тетрагидроэргостерол.

8. **Реакция Тортелли-Яффе:** раствор эргостерола в ледяной уксусной кислоте, по прибавлении брома в хлороформе, дает зеленое окрашивание.

9. **Реакция с трихлоруксусной кислотой.** Карминово-красное окрашивание указывает на наличие этеноидной связи в положении $\Delta^{1/2}$ или $\Delta^{1/3}$ в стероидном кольце. Оно переходит в синее окрашивание, в случае ψ -холестена, аллохолестерила, холестерилена и эргостерола.

Количественное определение эргостерола по способу A. Heiduschka и Lindner'a³⁾ производится посредством сравнения интенсивности зеленой окраски со стандартными растворами красителя нафтол-грюна В, который представляет собою комплексную соль натрия и железа нитрозо-шеферовской кислоты или 1-нитрозо-2-окси-7-сульфокислоты.



¹⁾ A. S. Bernoulli. Helv. chim. Acta **15**, 2, 274, (1932).

²⁾ Biochem. Journ **25**, 74 (1931).

³⁾ Heiduschka и Lindner, Zeit. physiol. Chem. **181**, 15 (1929); Windaus и Grosskopf. Там же **124**, 814 (1923).

Главнейшие из изолированных стеролов приводятся в следующей таблице.

ТАБЛИЦА 45.
Стеро́лы различного происхождения.

Наименование	Происхождение	Формула	Число непр. связей	А в т о р
Животного происхождения				
1. Копростерол	из faeces	$C_{27}H_{48}O$	0	Bodzinski
2. Спонгостерол	губки	$C_{27}H_{48}O$	0	Henze
3. Холестерол	мозг, желчные камни	$C_{27}H_{46}O$	1	—
4. Бомбицестерол	куколки шелкопряда	$C_{27}H_{46}O$	1	Menozzi и Moreschi
5. Стелластерол	тестикулы Astropecten (Echinodermata)	$C_{27}H_{44}O$	2	Kossel и Edlbacher
Дрожжевые				
6. Эргостерол	спорынья	$C_{27}H_{42}O$	3	Tanret
7. α-дигидроэргостерол	дрожжи	$C_{27}H_{44}O$	—	K. Callow
8. Неостерол	дрожжи	$C_{27}H_{44}O$	2	Wieland-Azano
9. Зимостерол	дрожжи	$C_{27}H_{44}O$	2	Smedley-Maclean
10. Фекостерол	дрожжи	$C_{27}H_{46}O$	1	Wieland-Azano
11. Аркостерол	дрожжи	$C_{27}H_{46}O$	1	Wieland-Azano
Растительные				
12. Ситостерол		$C_{27}H_{46}O$	1	Anderson
13. Дигидростерол		$C_{27}H_{48}O$	0	—

Дрожжи в состоянии голодания содержат больше жира и липидов, которые являются резервными веществами, нужными для спорообразования. Возможно, что при этом увеличивается также содержание стеролов, хотя образование жиров не связано биохимически с процессом образования стеролов (Terroine).

ТАБЛИЦА 46.

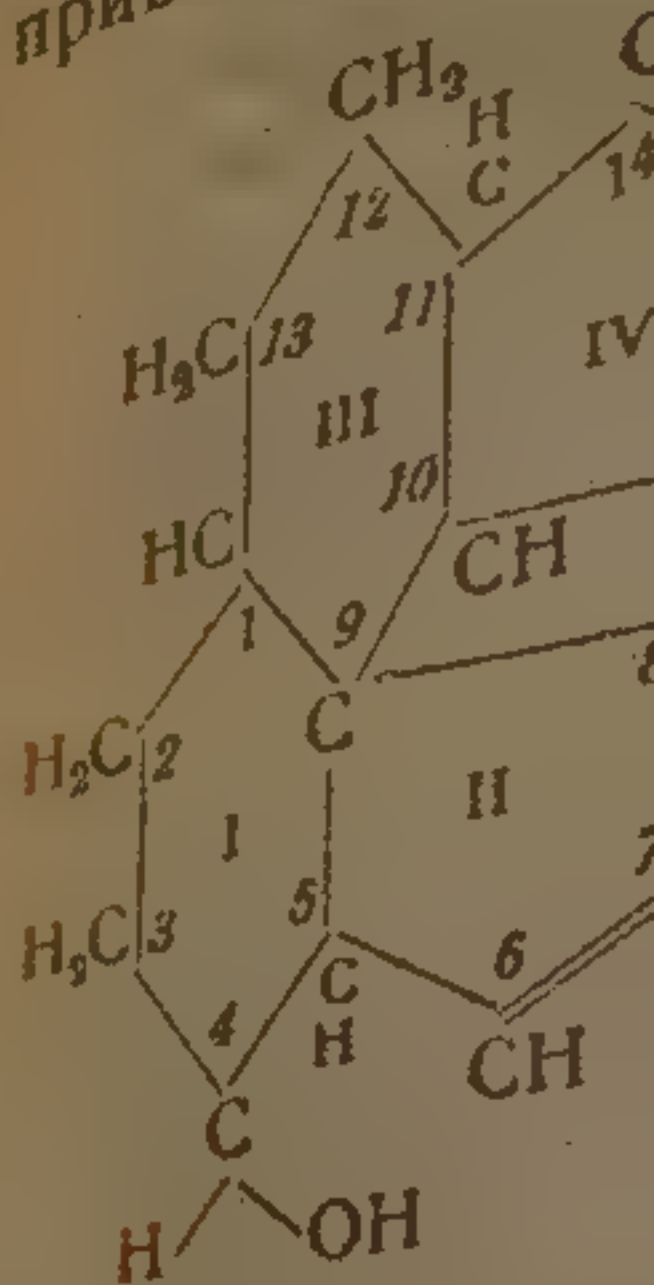
Содержание холестерина в органах животных в процентах.

Желчные камни	90	Яичный желток	2
Corpus callosum (сухое вещ.)	15	Надпочечники	5
Мозг безводный	11	Овари	0,2 до 1,1
Nervus ishiaticus (сухое вещ.)	5,6	Желчь	0,06—0,16
Лейкоциты (сухое вещ.)	4,4	Кровь быка	0,19
Сперма лосося	2,2	Жиры (свиное и бычье сало)	0,10—0,32

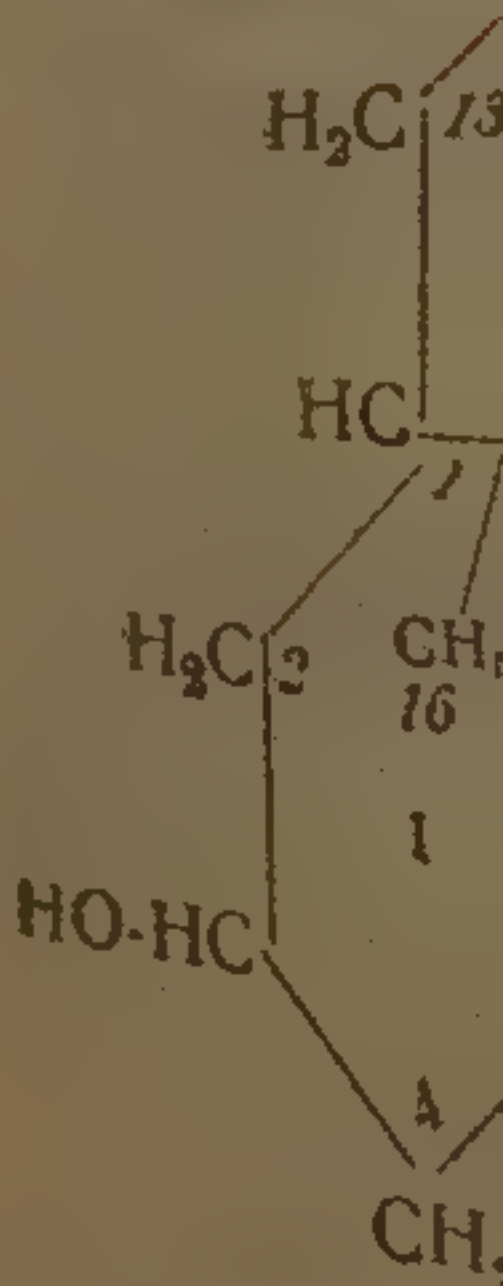
9. Строение стеролов.

Строение стеролов до сих пор еще окончательно не установлено, но общие черты, характеризующие этот класс соединений, и в особенности для наиболее изученного холестерина, можно считать более или менее выясненными. 1) Эмпирическая формула холестерина: $C_{27}H_{46}O$; 2) холестерол представляет собою вторичный спирт; 3) он имеет одну непредельную связь; 4) он состоит из сложного циклического (гидроароматиче-

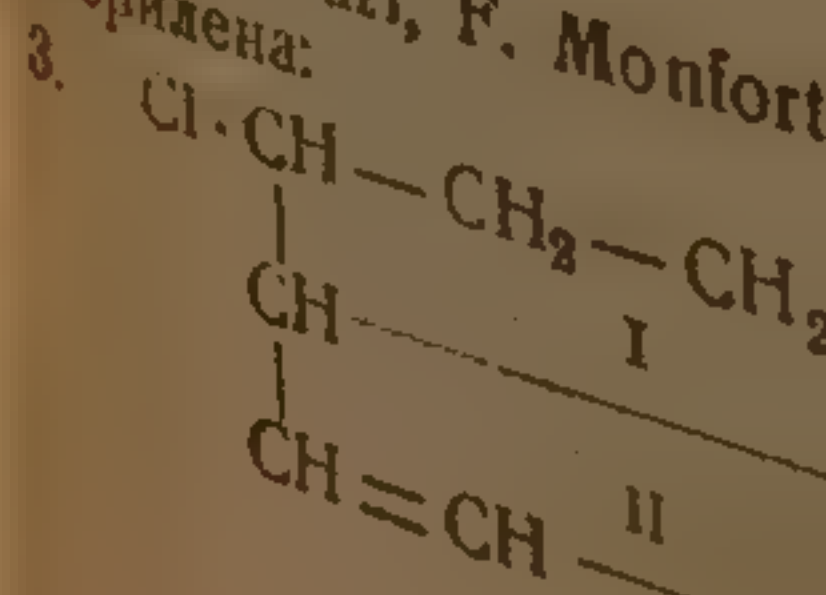
ского) углеродного цикла. 5) углеродный цикл конденсированных ядер состоит из одного шести- и двух пятичленного. Мы приведем основ-



2.



Remo de Fazi, F. Monfort
хлестерилена:



Gazz. chim. Ital. 62, 10

45. Стероиды

Мула	Число связей	А в
0	0	Bodzinski Henze
0	1	Menozi и Kossel и Eder
0	1	Tanret K. Callow
0	2	Wiand-Azaro Smedley-Maclean Wiand-Azaro
0	3	Anderson

содержат больше жировых веществ, нужных для этого увеличения жиров не связываются (Terroine)

в процентах

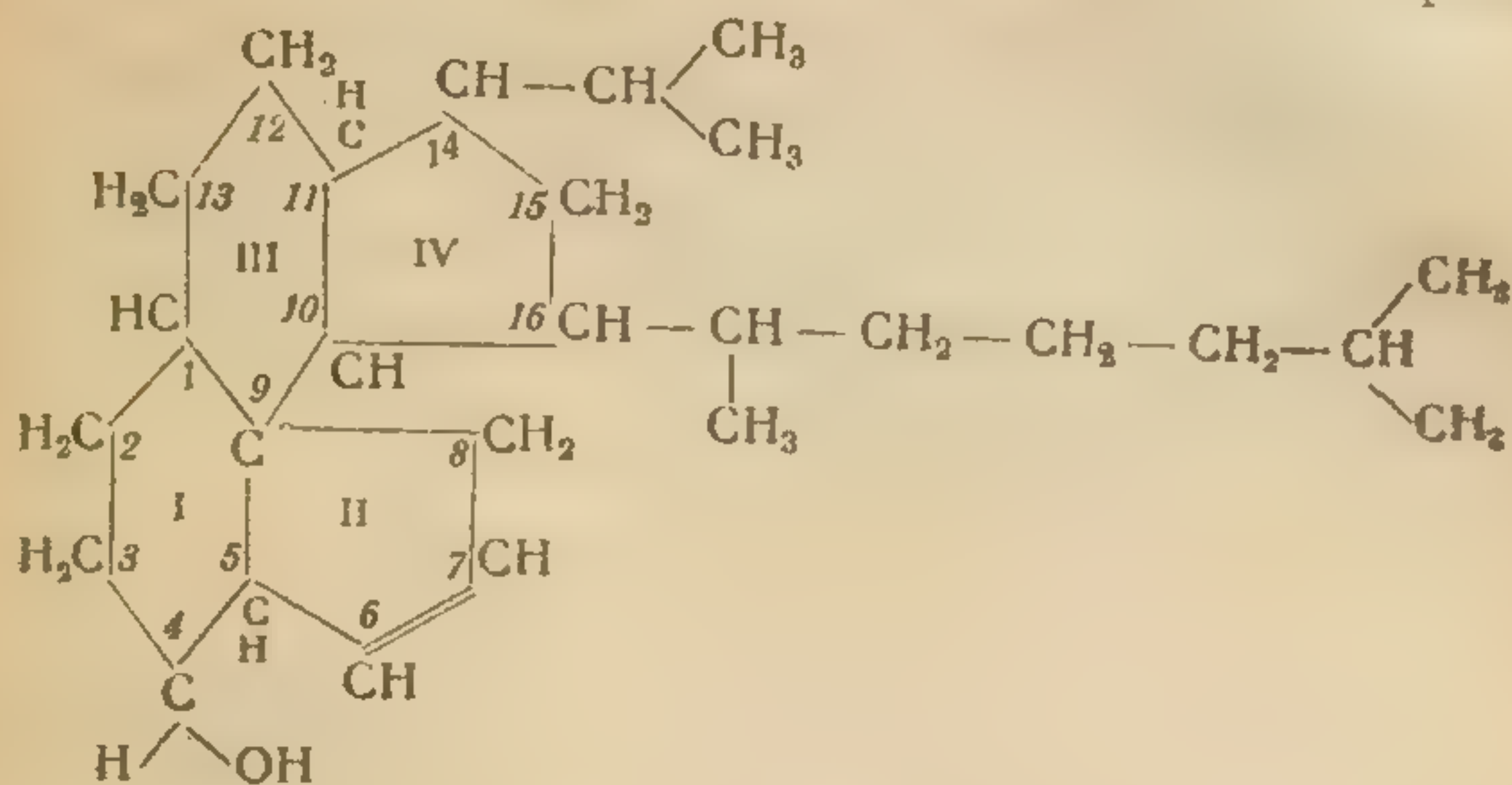
бычьего сала

значительно не устойчив этот класс соединений. 1) Эм представляет собой предельную связь (гидроароматизация)

ского) углеродного скелета и алифатической боковой цепи
 5) углеродный циклический комплекс состоит из сочетания 4 конденсированных ядер, причем из них два пятичленные и два шестичленные (Windaus); по воззрениям Wieland'a холестерол состоит из одного семичленного кольца, одного шестичленного и двух пятичленных.

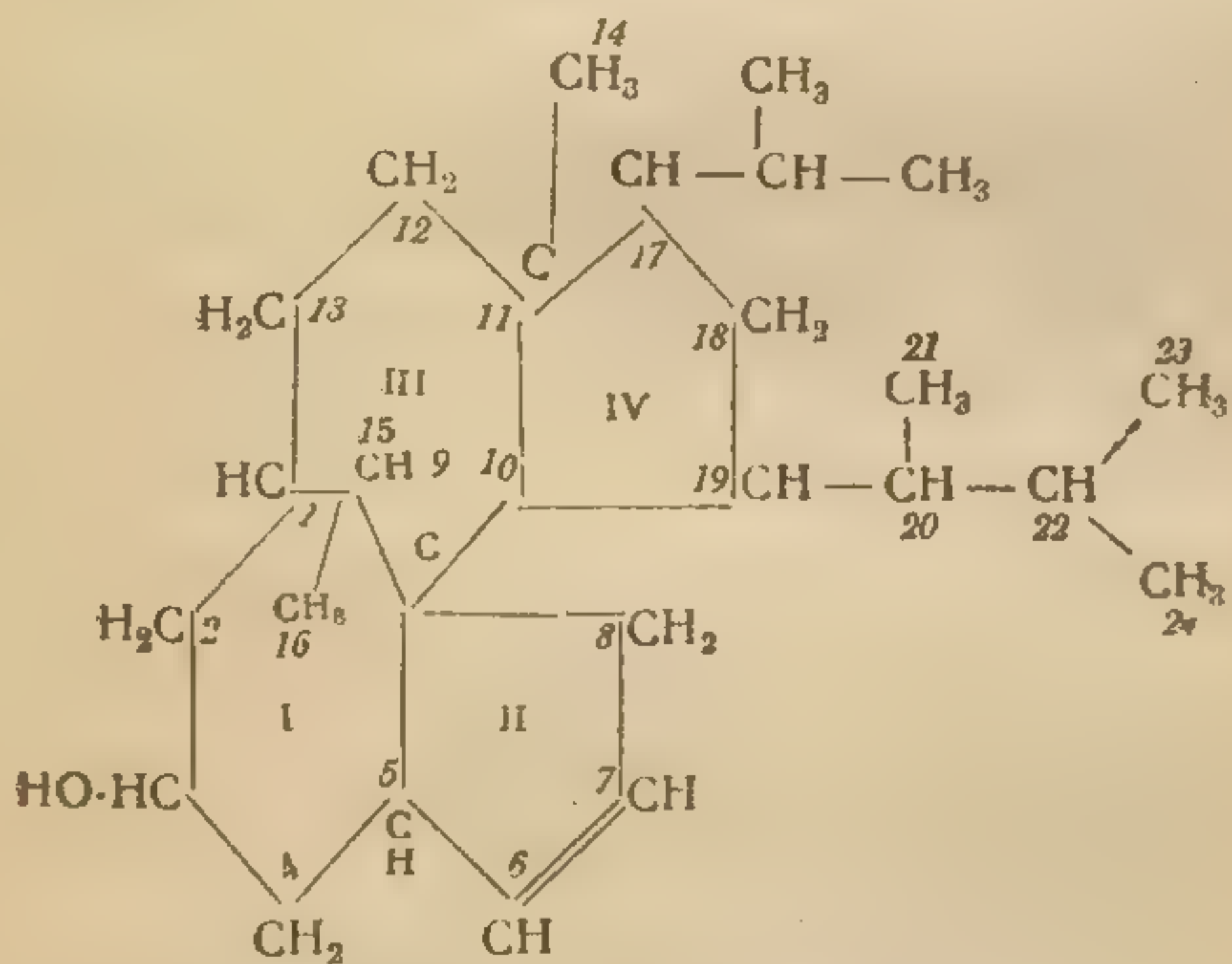
Мы приведем основные формулы строения холестерина:

1.



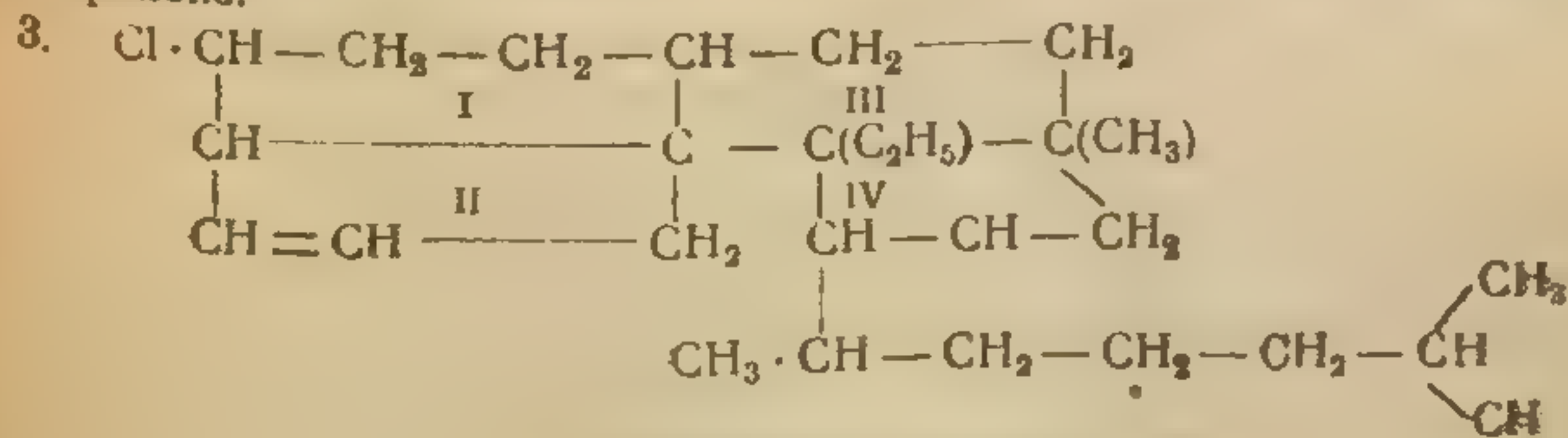
(Формула Windaus'a).

2.



(Формула Wieland'a)

Remo de Fazi, F. Monforte и F. Pirrone ¹⁾ дают следующую форму строения холестерилена:



Хлористый холестерилен.

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 62, 108 (1932).

В этих основных формулах строения возможны многочисленные деталильные видоизменения.

Непредельная связь Δ может находиться не в положении 6:7, а в положении 1:2 или 1:13, если стерол показывает положительную реакцию с трихлороуксусной кислотой. В случае изомеров холестерина (α и β -холестерилы, изохолестерол), возможно нахождение Δ еще и в иных положениях. Для эргостерола, обладающего тремя Δ , они могут быть локализованы в различных местах стеролового конденсированного полициклина. Точно так же может меняться положение спиртовой группы и боковых цепей. Холестерол присоединяет два атома хлора или брома, одну частицу хлорида и две частицы озона. Он дает нерастворимое в спирте и растворимое в пиридине комплексное соединение с дигитонином: $(C_{27}H_{46}O + C_{55}H_{94}O_{28})$, а также с другими сапонинами, например, с цикламином.

Спиртовые функции холестерина проявлены в следующих производных его:

1. Натрий холестерилат: $C_{27}H_{45}(ONa)$ получается при действии металлического натрия на раствор холестерина в керосине.
2. Холестерилловый эфир: $C_{27}H_{45}-O-C_{27}H_{45}$ получается при нагревании холестерина до $260^{\circ}C$ в присутствии безводного сульфата меди.
3. Холестерилфенилуретан: $C_{27}H_{45}-O-CO-NH-C_6H_5$ получен при нагревании холестерина с фенилизоцианатом при $180^{\circ}C$.
4. Холестерил-хлорид: $C_{27}H_{45}Cl$ образуется при действии хлористого тионила на холестерол.
5. Известны эстеры холестерина с кислотами, как-то: холестерилацетат, пропионат, изобутират, пальмитат, стеарат, олеат, бензоат, циннамат и т. д.

При гидрировании непредельных связей образуется предельный спирт β -холестанол, дающий аналогичные спиртовые холестерильные дериваты. При окислении холестанола хромовой кислотой, растворенной в ледяной уксусной кислоте, вторичная спиртовая группа превращается в оксо-группу, и получается предельный кетон β -холестанон; последний способен присоединять две частицы озона.

Продолжительное нагревание холестерина с водородом в присутствии платиновой черни приводит к образованию углеводов $C_{27}H_{48}$, названных: β -холестаном и изомерного с ним псевдохолестаном.

При действии хинолина на холестерилхлорид, может быть получен непредельный углеводород $C_{27}H_{44}$ — холестериллен; а при действии металлического натрия в амилловом спирте — углеводород $C_{27}H_{46}$, холестен и псевдохолестен.

При окислении холестерина хромовой кислотой или персульфатом аммония не происходит глубокого разрушения полициклического кольца, и образуется дикарбоновая кислота $C_{27}H_{44}O_4$, при чем в положении 3 и 4 возникают два карбоксила, и кольцо разрывается.

10. Превращения

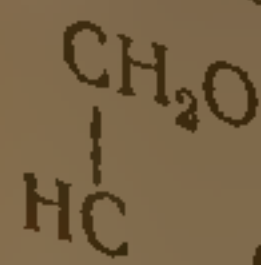
Холестерол окислительное проходит, по холестерол-кислота \rightarrow холостерол-Копростерол-гидрированный-дальнейшем-стериновый-углерод-лительная фаза

укорачивается и в виде ацетона, боксила. Получе в холатриенкарб $\Delta^{6,7}$. Холевая к триенкарбоновой в положении 3 и.

Копростерол рола посредство меризации строе ролового полици вождаются также новая кислота п ее в вакууме (превращается в вого эфира с и третичный спирт

Последний реду

Формула хол родный скелет с



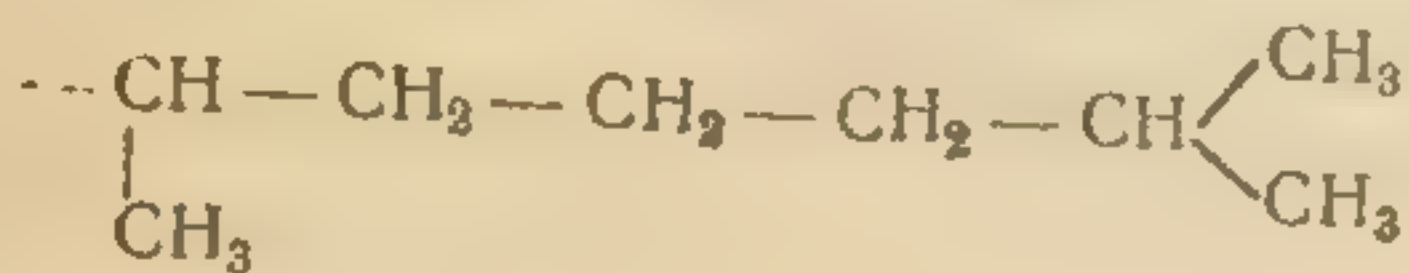
1) Berichte d. de
2) Zeit. physiol.
3) Ber. d. deut.

10. Превращение холестерина в холевую кислоту.

Холестерол при биодинамических условиях испытывает окислительное превращение в холевые кислоты. Этот процесс проходит, по всей вероятности, следующие этапы:

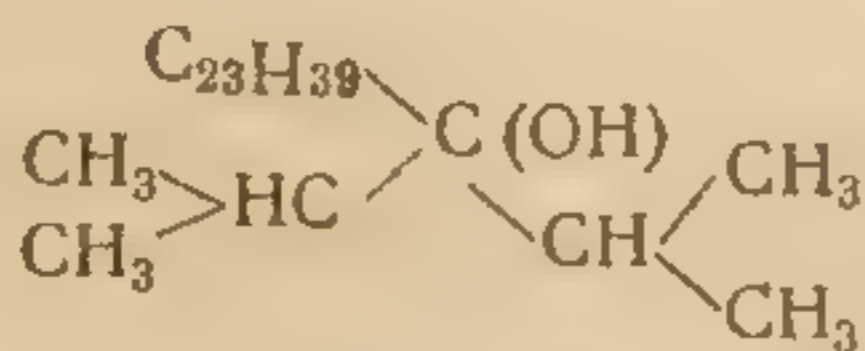
холестерол → копростерол → псевдохолестан → холановая кислота → холатриенкарбоновая → холевая кислота.

Копростерол представляет собою предельный холестерол, гидрированный по месту положения $\Delta^{6/7}$ или $\Delta^{1/2}$ или $\Delta^{1/13}$; при дальнейшем воздействии редуцирующих агентов он дает холестерин, псевдохолестан. Затем наступает окислительная фаза преобразований. Боковая цепь



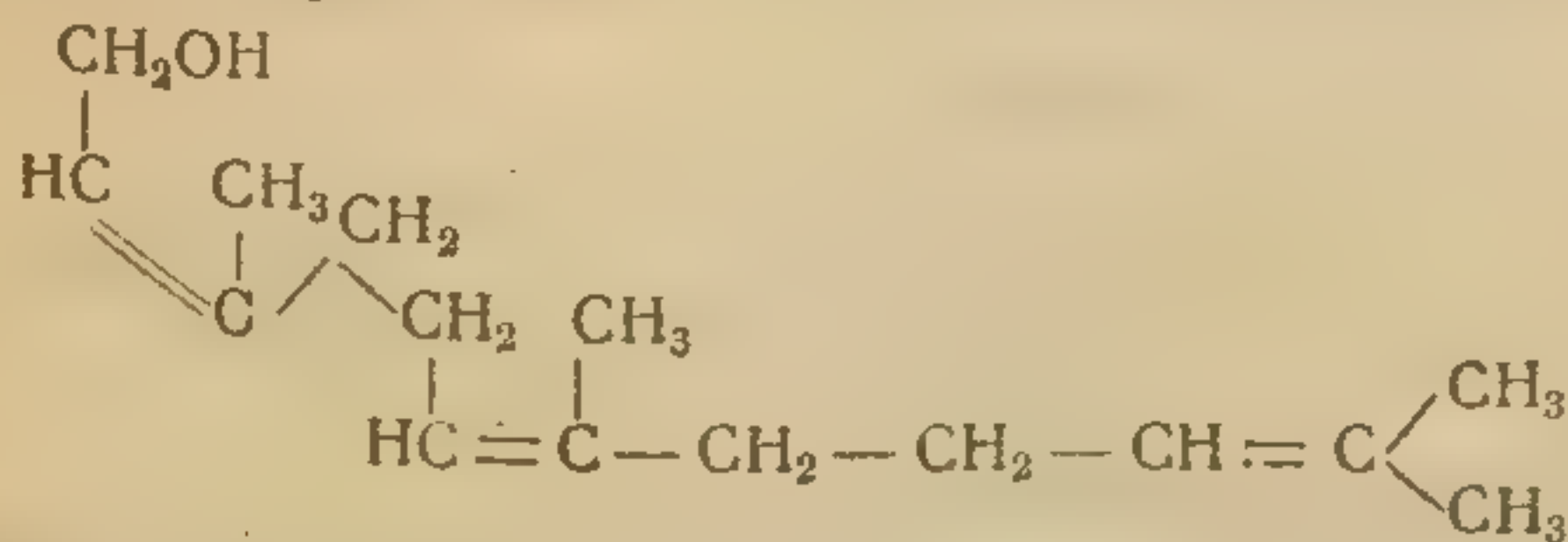
укорачивается на три атома углерода, при чем они отщепляются в виде ацетона, и конечная группа CH_2 окисляется до карбоксила. Полученная холановая кислота затем дегидрируется в холатриенкарбоновую с тремя Δ , в положении $\Delta^{3/4}$, $\Delta^{12/13}$ и $\Delta^{6/7}$. Холевая кислота является продуктом гидратации холатриенкарбоновой кислоты; она обладает тремя гидроксильными группами в положении 3 или 4, 12 или 13, 6 или 7 (Windaus и Neukirchen)¹⁾.

Копростерол обнаружен в faeces и произошел от холестерина посредством гидрирования Δ (двойной связи) и диастеромеризации строения, т. е. перегруппировки атомов внутри стероидового полицикла. Аналогичными перегруппировками сопровождаются также окислительные превращения. Холатриенкарбоновая кислота получается из холановой кислоты при перегонке ее в вакууме (Wieland и Weil)²⁾. Холановая кислота обратно превращается в псевдохолестан при взаимодействии ее этилового эфира с изопропилмагний-йодидом, при чем получается третичный спирт



Последний редуцируется в псевдо-холестан (Wieland и Jacobi)³⁾.

Формула холестерина в своей верхней части содержит углеводный скелет фарнезола:



¹⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft. 52 1915; (1919).

²⁾ Zeit. physiol. Chemie, 80, 210 (1912).

³⁾ Ber. d. deut. chem. Ges., 59, 2065 (1926).

Остаток молекулы построен из двух цепей с шестью атомами углерода. Холестерол, таким образом, возникает из трех частиц изопрена и двух частиц гексозы.

Биохимическая связь между скваленом или дифарнезилом и холестеролом установлена Karrer и Helfenstein'ом¹⁾.

Желчные кислоты.

В желчи быка обнаружены 6 желчных оксихолановых кислот²⁾.

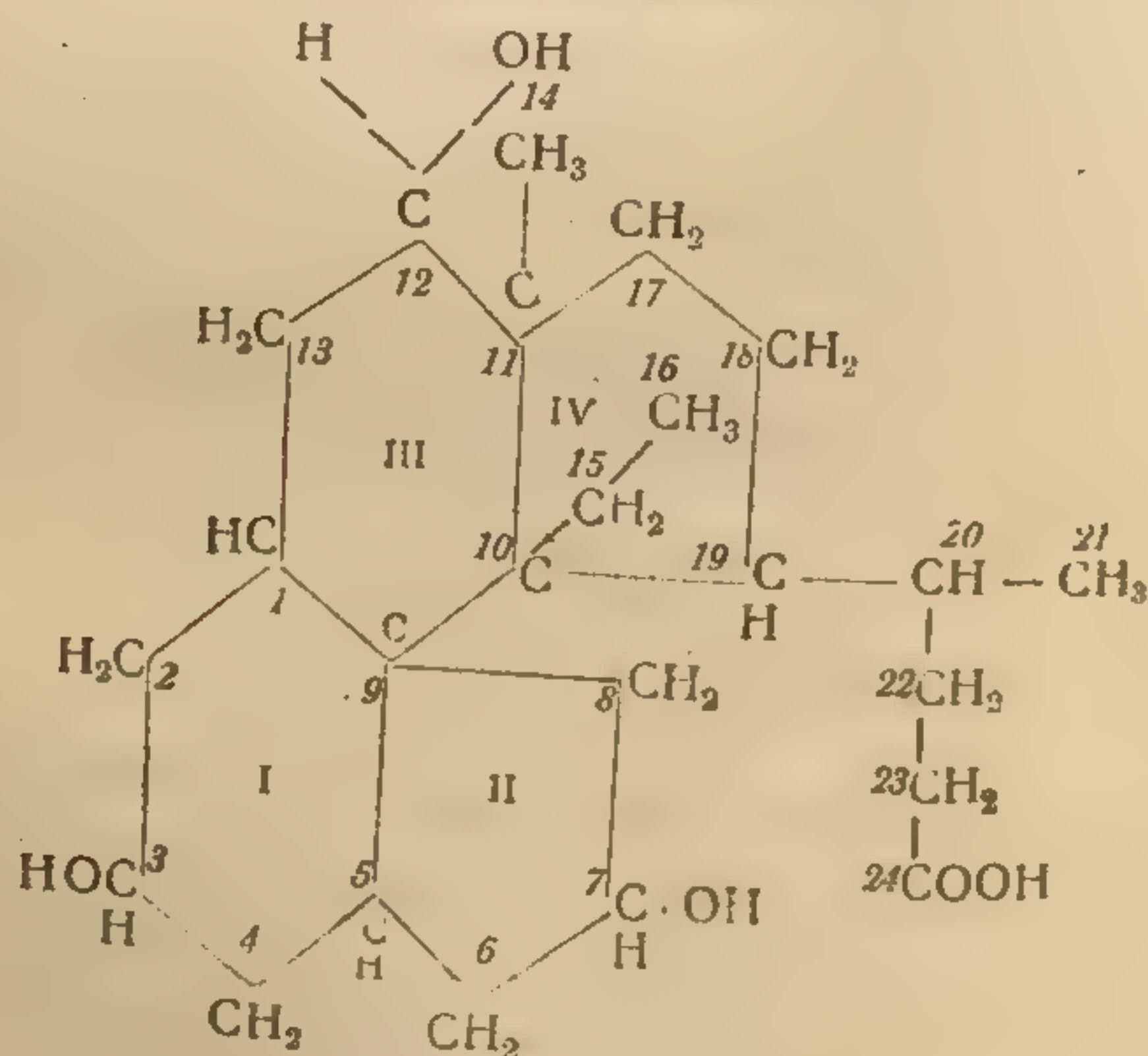
- 1) холевая $C_{24}H_{40}O_5$
- 2) дезоксихолевая $C_{24}H_{40}O_4$
- 3) антроподезоксихолевая $C_{24}H_{40}O_4$
- 4) литохолевая $C_{24}H_{40}O_4$
- 5) желчная кислота Weyland или 3-окси-12-кетохолановая. Она близка по строению с антроподезоксихолеовой кислотой:
- 6) стерохолевая $C_{46}O_4$.

11. Строение холевых кислот.

Строение холевых кислот может быть представлено двумя родами формул, согласно с интерпретацией строения холестерола по Windaus'у³⁾, или по Wieland'у⁴⁾.

Формула Windaus'a.

1.



Холевая кислота

(Углеродные атомы 15 и 16 примыкают к атому 10. Система состоит из 2 шестичленных и 2 пятичленных колец).

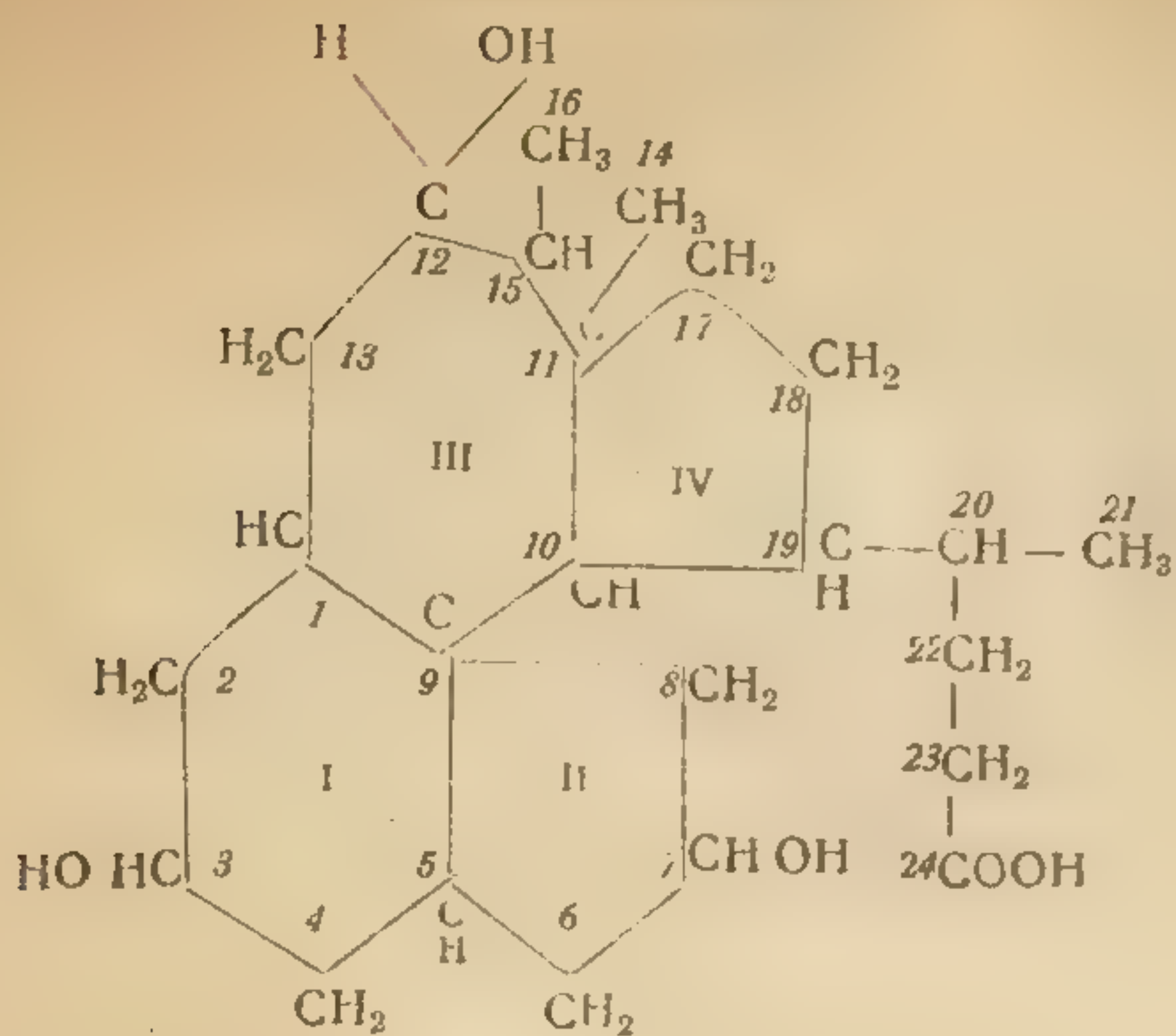
¹⁾ Helv. chem. Acta. **14**, 78 (1931).

²⁾ H. Wieland и S. Kishi. Zeit. physiol. Chem. **214**, 47 (1933). H. Wieland и E. Dane Zeit. physiol. Chem. **212**, 263. 1932. H. Wieland и W. Kapitel. Zeit. physiol. Chem. **212**, 269, 1932.

³⁾ Journ. chem. Soc., London. (1929) 872.

⁴⁾ Zeitschr. physiol. Chem., **197** 173 (1931).

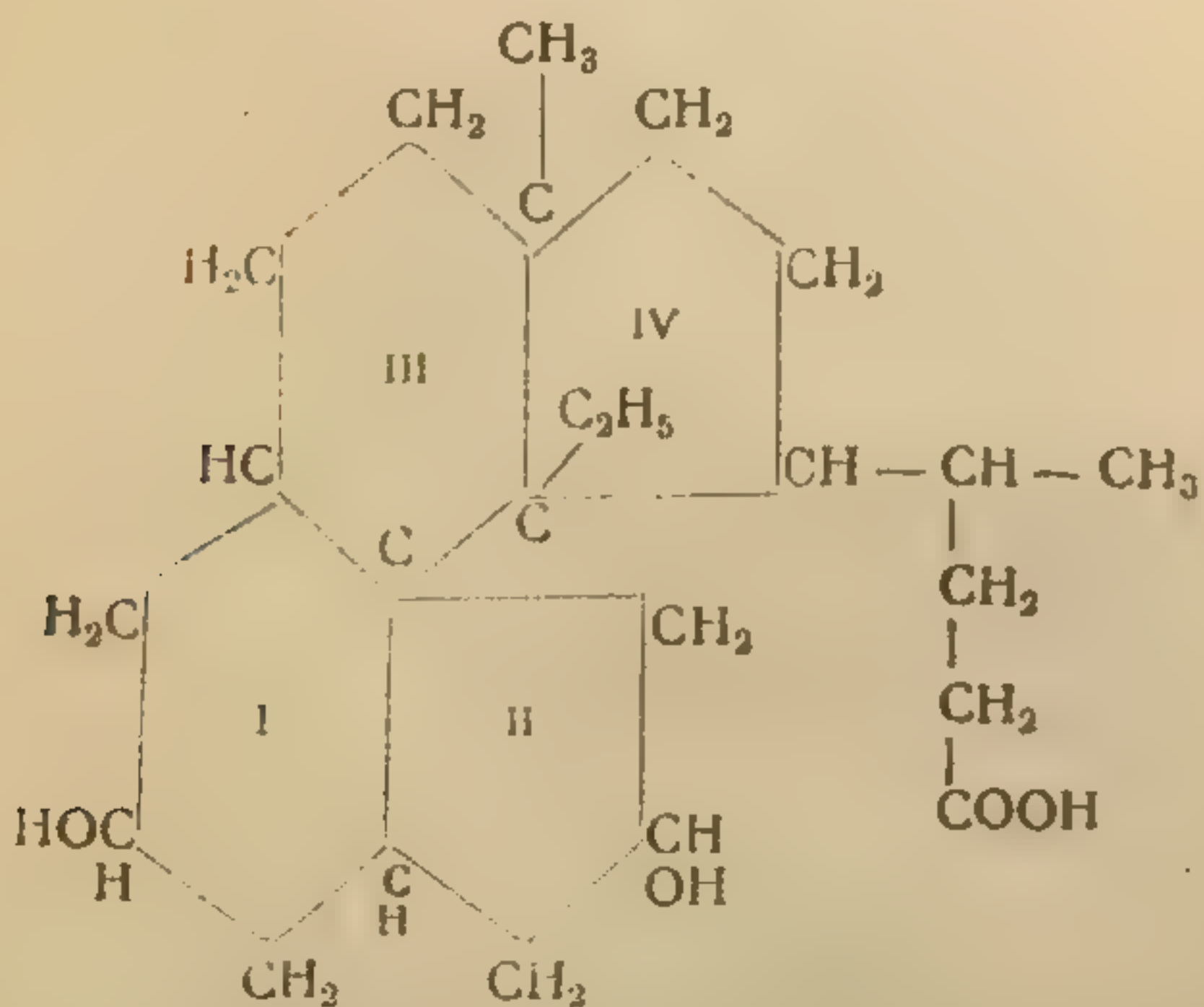
Формула Wieland'a.



Холевая кислота

(Углеродный атом 15 входит в состав семичленного кольца III. Система состоит из 2 пятичленных колец, одного шестичленного и одного семичленного).

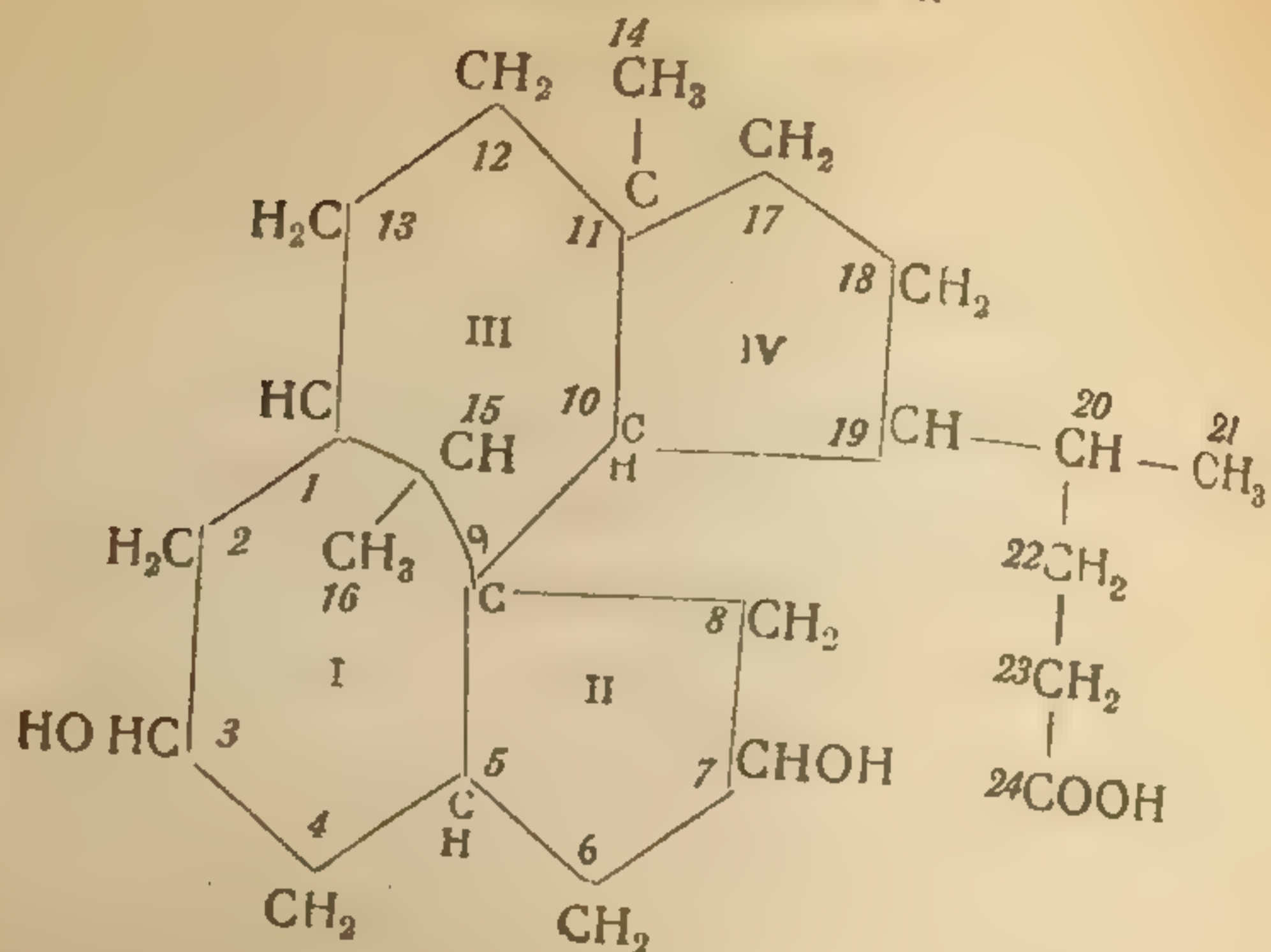
Формула Windaus'a.



Дезоксихолевая кислота

Формула Wieland'a.

2.

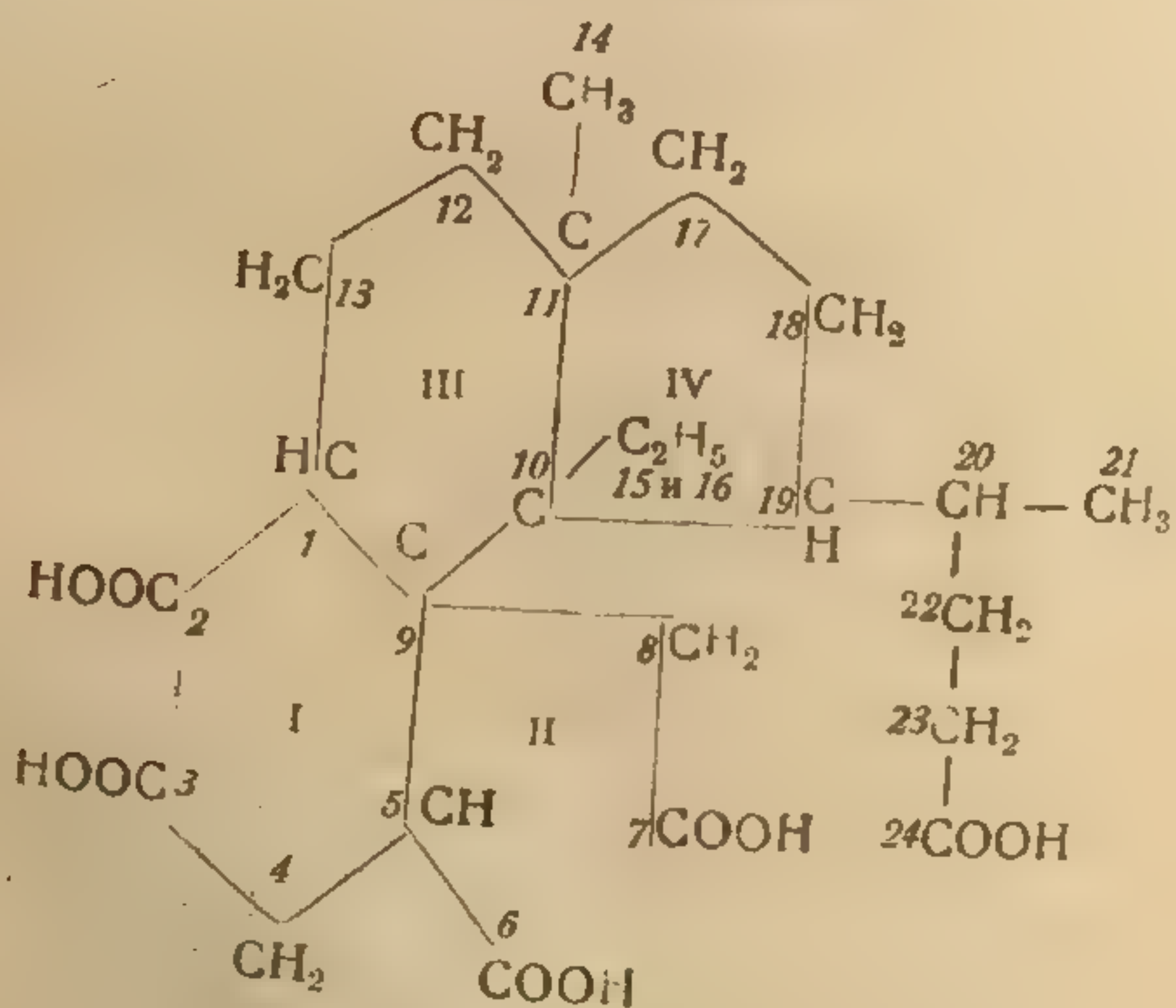


3.

Дезоксихолевая кислота.
Система состоит из 2 пятичленных и 2 семичленных колец).

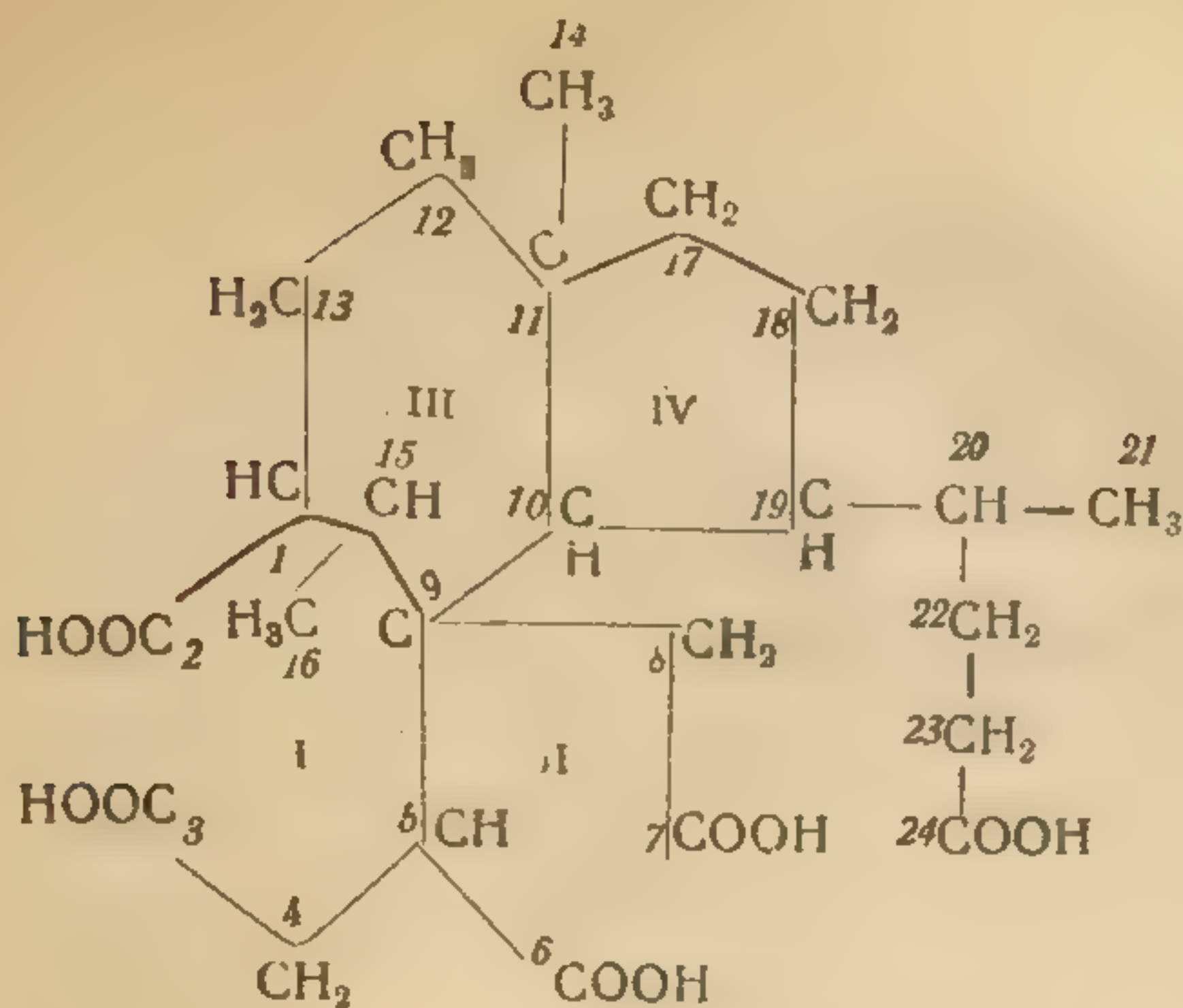
Формула Windaus'a.

3.



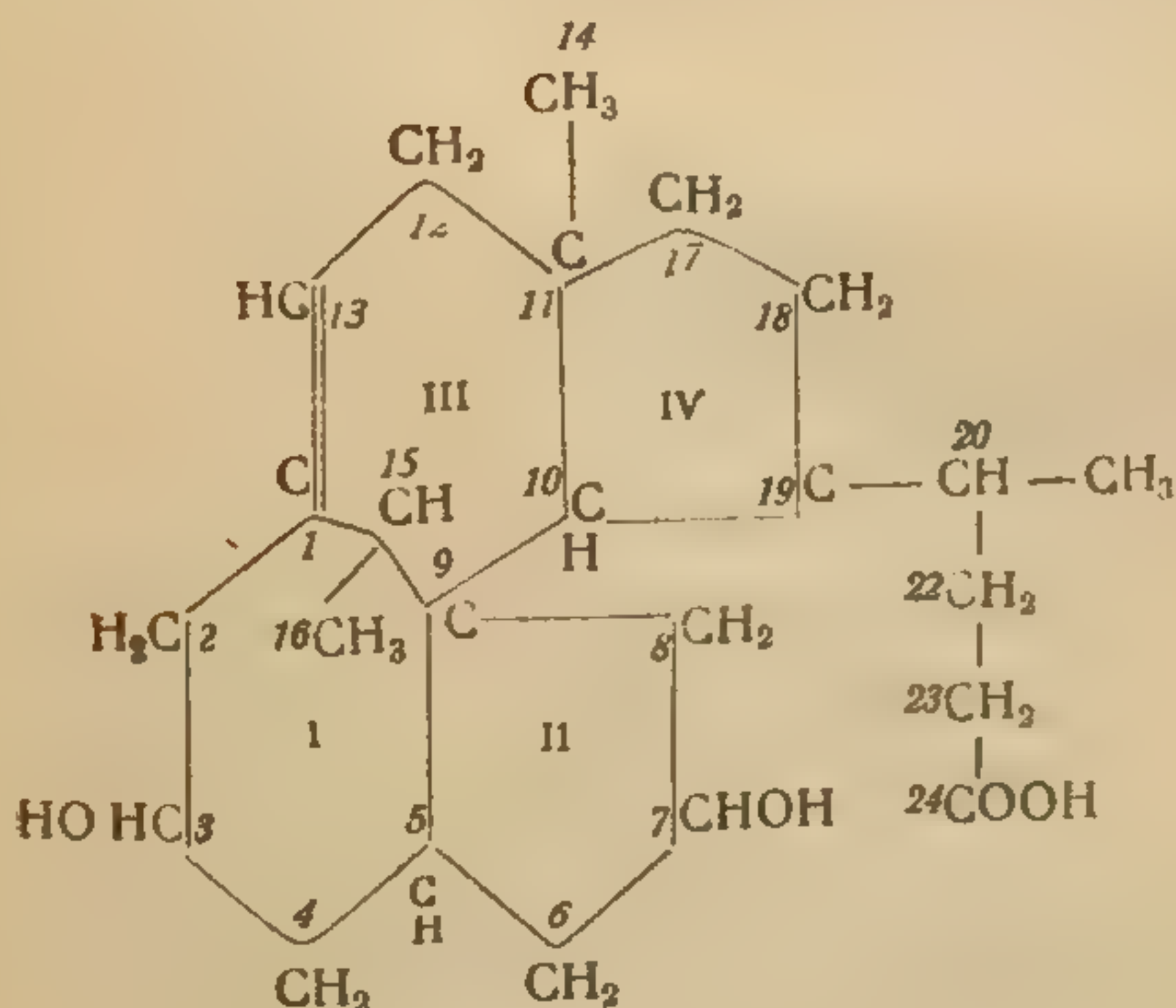
Холоидановая кислота.
При окислении перманганатом дезоксихолевой кислоты получается дезоксиби-
лиановая кислота (разрыв кольца I); а при окислении последней при помощи
азотной кислоты образуется холоидановая кислота (разрыв кольца II).

Формула Wieland'a.



Холоидановая кислота.

Формула Wieland'a.

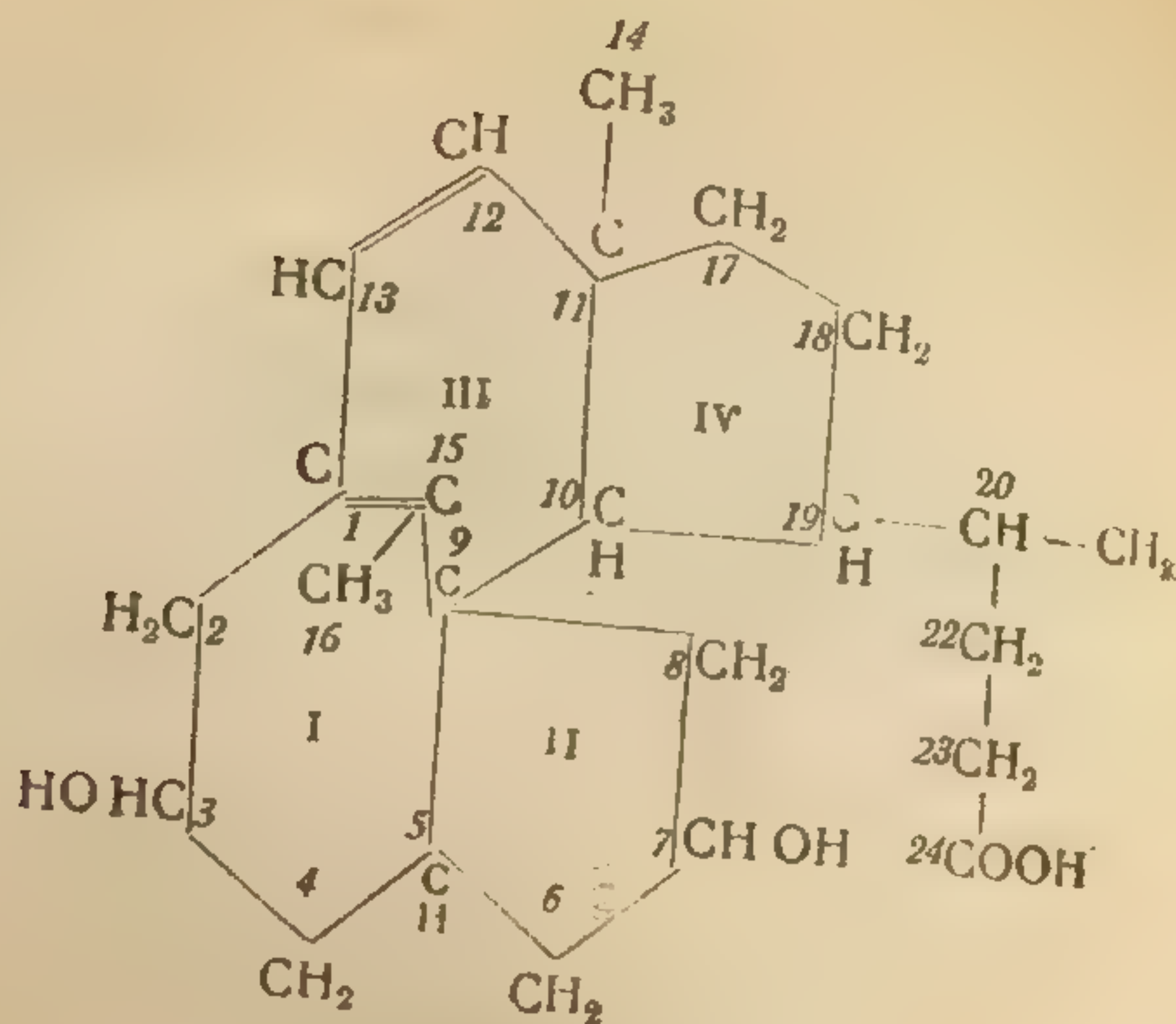


Диоксихолоеновая кислота.

При отнятии одной частицы воды от хеновой кислоты был получен изомер диоксихолоеновой кислоты, а именно апохолевая кислота, свойства которой послужили Wieland'у для обоснования его формулы строения хеновой кислоты.

Формула Wieland a.

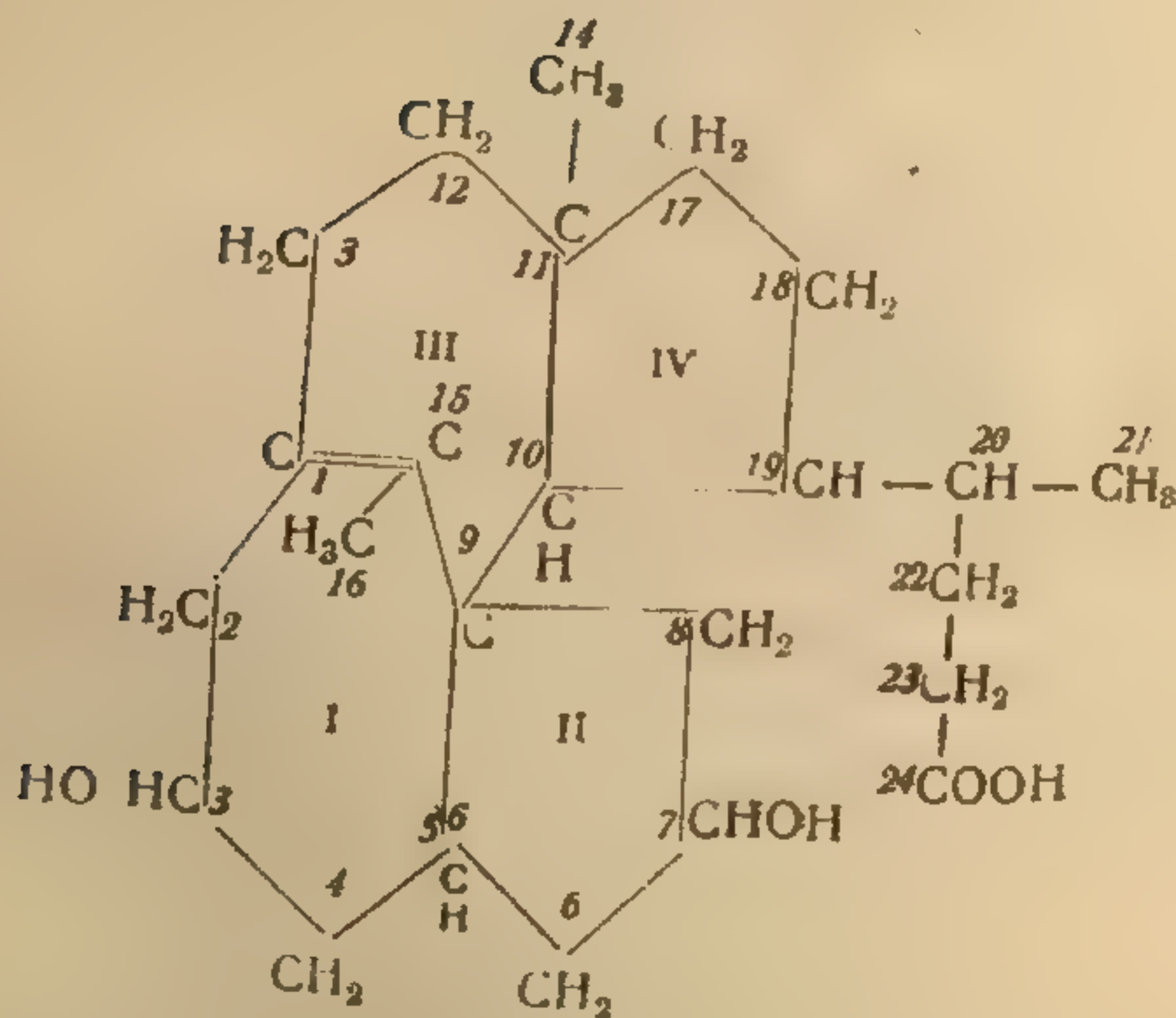
5.



Дноксиколадиеновая кислота.

Формула Wieland'a.

6.



Апохолевая кислота

Апохолевая кислота имеет

Кроме холевой
ными гидроксила
еще дезоксиколе
в положении 3 и
гидроксильном в п
от одного и того

При сухой дес
трех, двух или од
кислот: из холево
кислота $C_{24}H_{34}O_2$
боновая кислота
кислота $C_{24}H_{38}O_2$

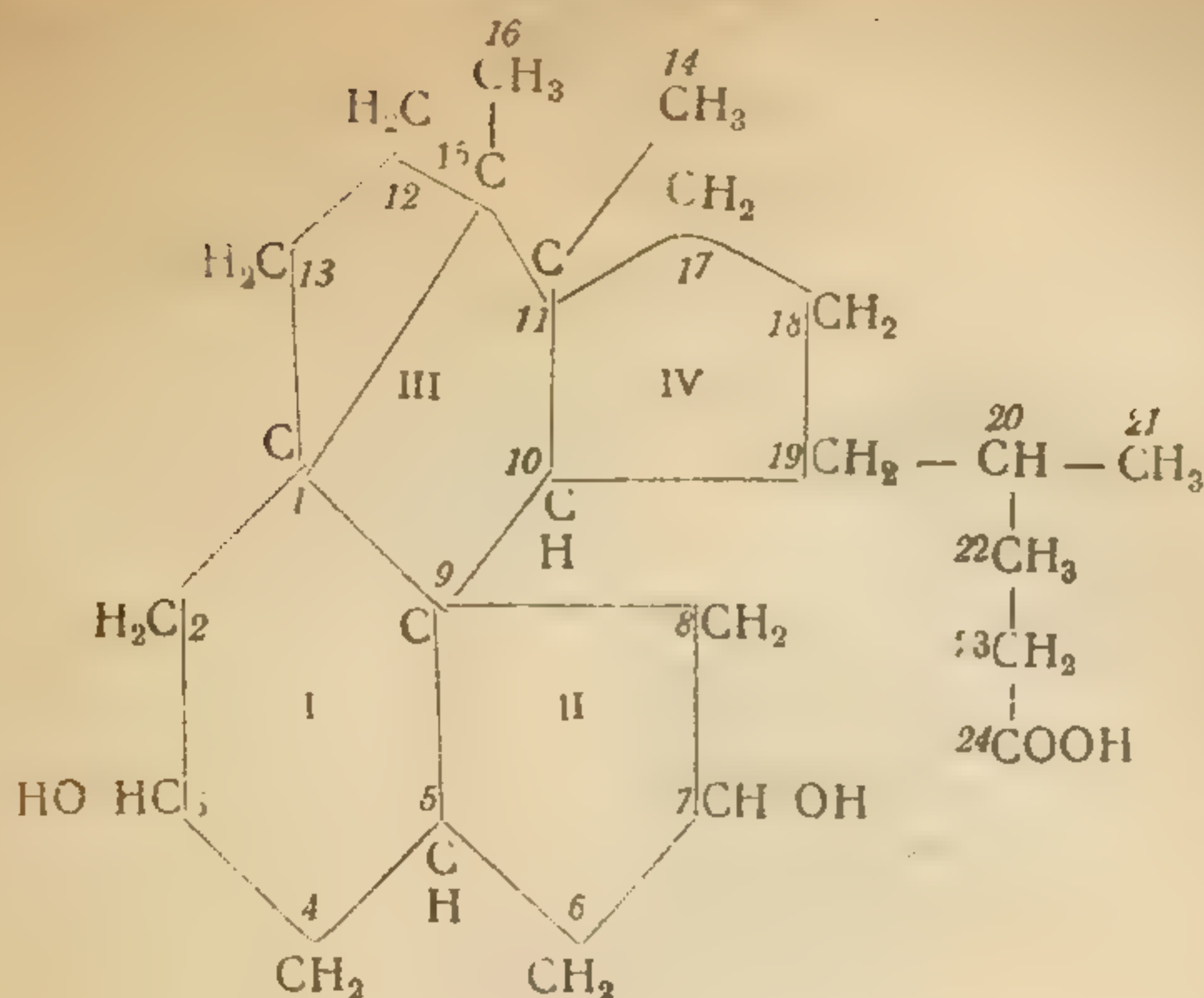
Все три кисло
боновую кислоту
 $C_{24}H_{42}$. Холевая к
дезоксиколевая —
холановую кисло

При слабом ок
и возникают од
 $C_{20}H_{33}(CO)_3COOH$
и дегидролитох
ния групп втори

При более эн
из колец, содер
сил и образ
Холевая кисл
новую и изобили

1) A. Windaus
H. Wieland.
W. Borsche
A. Windaus, K.

Формула Borsche.



Апохолевая кислота ¹⁾

Апохолевая кислота не поддается гидрогенизации, и потому она не может иметь Δ ; атомы 1 и 15 связаны бициклически.

Кроме холевой кислоты: $C_{23}H_{36}(OH)_3 \cdot COOH$ с тремя алкогольными гидроксилами в положении 3, 7 и 12 в желчи находятся еще дезоксихолевая: $C_{23}H_{37}(OH)_2 \cdot COOH$ с двумя гидроксилами в положении 3 и 7, и литохолевая: $C_{23}H_{38}(OH) \cdot COOH$ с одним гидроксилом в положении 7. Они все являются производными от одного и того же углеводорода холана $C_{24}H_{42}$.

При сухой дестилляции в вакууме происходит отщепление трех, двух или одной частицы воды и образование неопределенных кислот: из холевой кислоты образуется холантриен-карбоновая кислота $C_{24}H_{34}O_2$, из дезоксихолевой кислоты — холандиенкарбоновая кислота $C_{24}H_{36}O_2$, из литохолевой кислоты — холеновая кислота $C_{24}H_{38}O_2$.

Все три кислоты при гидрировании превращаются в холанкарбоновую кислоту $C_{24}H_{40}O_2$, производное от углеводорода холана $C_{24}H_{42}$. Холевая кислота представляет собою триоксихолановую, дезоксихолевая — диоксихолановую, и литохолевая — монооксихолановую кислоты.

При слабом окислении холановых кислот выделяется водород, и возникают одноосновные поликетокислоты: дегидрохолевая $C_{20}H_{33}(CO)_3 \cdot COOH$, дегидродезоксихолевая: $C_{21}H_{35}(CO)_2 \cdot COOH$ и дегидролитохолевая: $C_{22}H_{37}(CO) \cdot COOH$ вследствие превращения групп вторичного алкоголя в оксогруппы.

При более энергичном окислении происходит разрыв одного из колец, содержащих оксогруппу, возникновение двух карбоксиллов и образование трехосновных кетокислот.

Холевая кислота дает две изомерных кислоты $C_{24}H_{34}O_8$ билиановую и изобилиановую; дезоксихолевая кислота дает изомерные

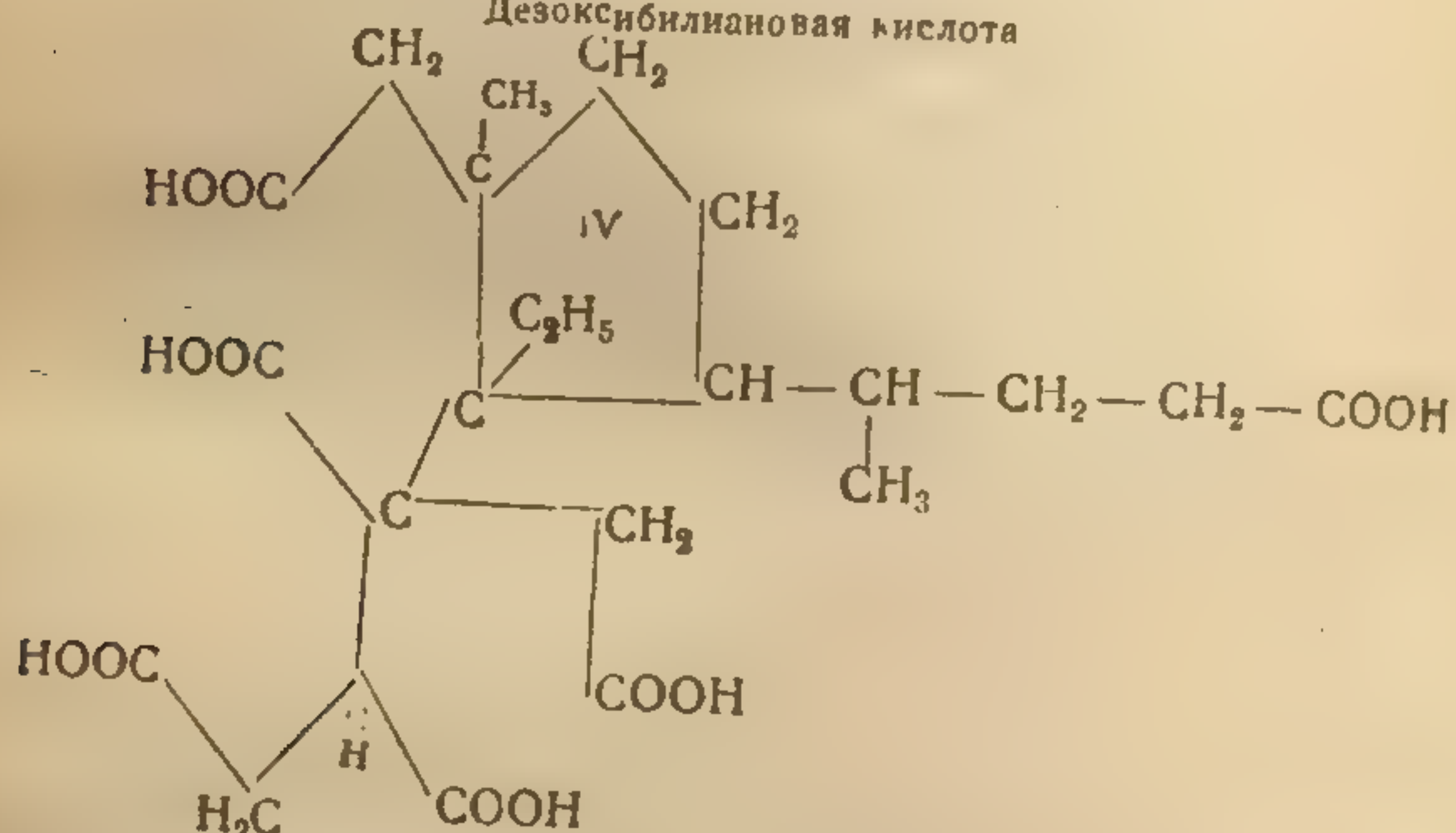
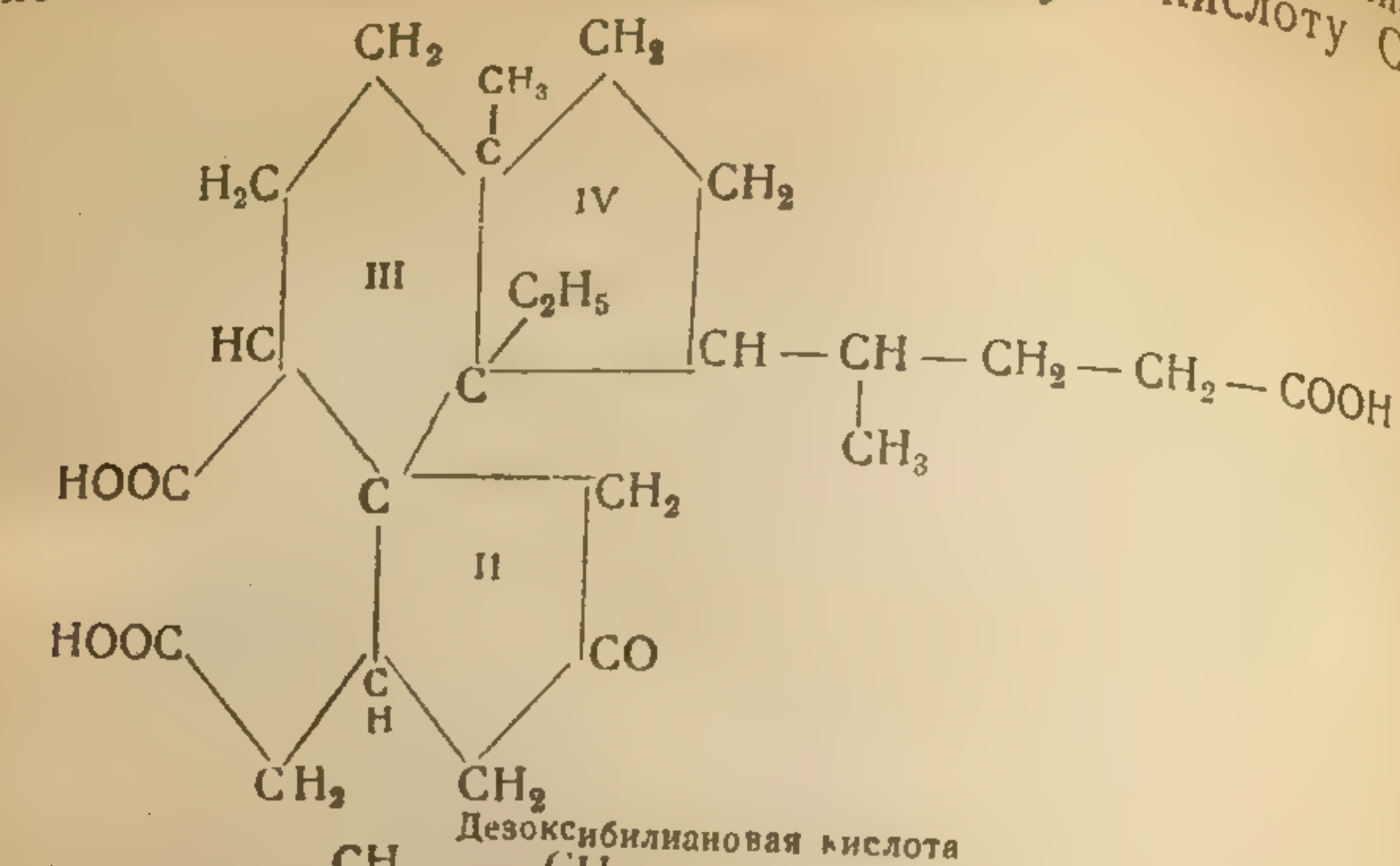
¹⁾ A. Windaus. Annual Review of Biochemistry I, 109 (1932)

H. Wieland. Zeit. angew. Chem. 42, 421 (1929).

W. Borsche и A. Todd. Zeit. physiol. Chem. 197, 173 (1931).

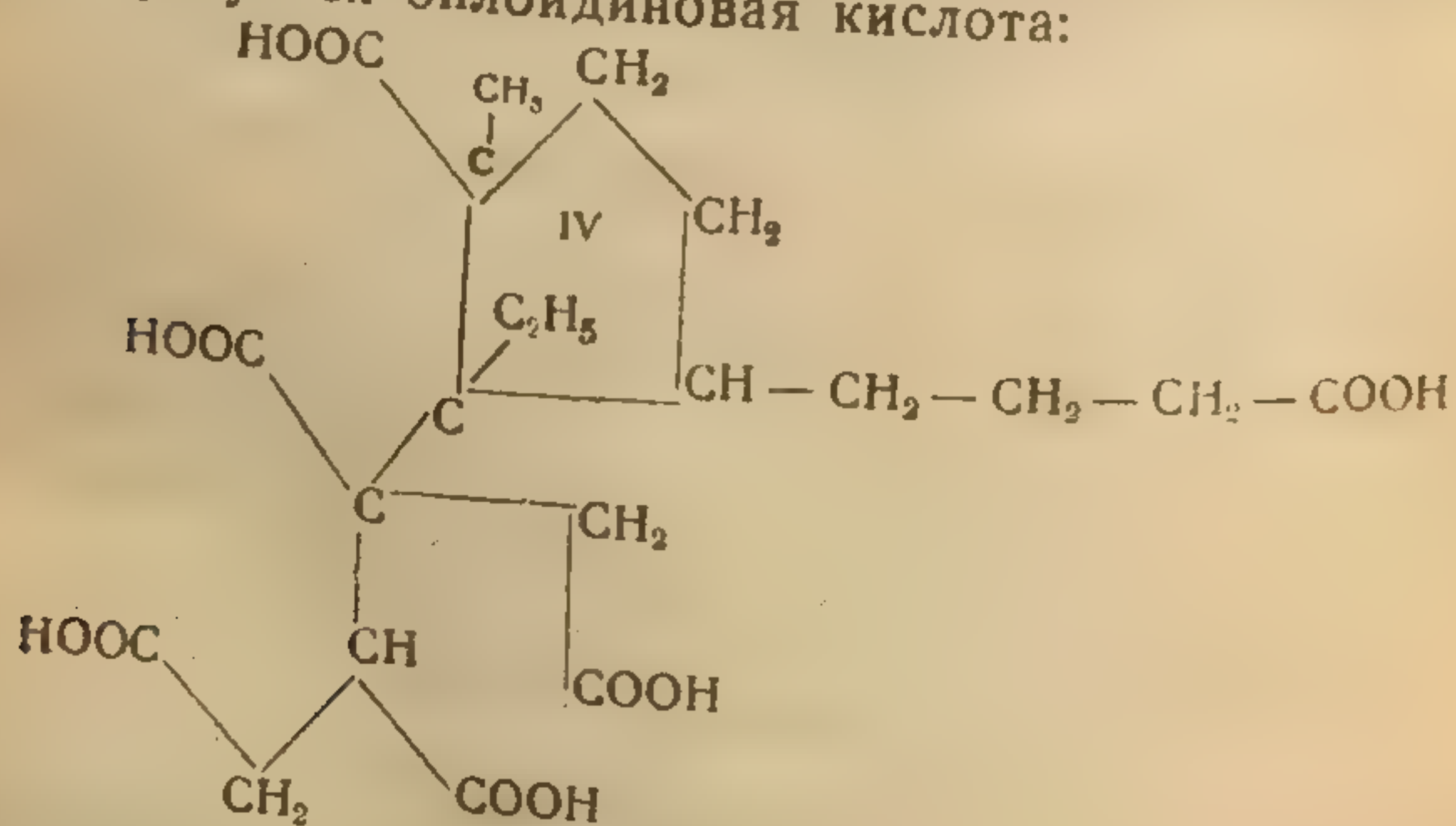
A. Windaus, K. Dithmar, K. Murke и F. Suckfüll. Lieb. Ann. 488, 91 (1931).

кислоты $C_{24}H_{36}O_7$ — дезоксибилиановую и изодезоксибилиановую; литохолевая кислота дает литобилиановую кислоту $C_{24}H_{38}O_6$.



Окисление дезоксибилиановой кислоты приводит к разрыву колец II и III с образованием соланеллевой кислоты $C_{23}H_{34}O_{12}$ содержащей шесть карбоксил¹⁾.

При термическом разложении соланеллевой кислоты из расщепленного III кольца возникает новое пентановое кольцо, а затем образуется билоидиновая кислота:



¹⁾ Zelt. physiol. Chem. 191, 75 (1930).

При частичной
изомерных диокси
Одна из них
 $C_{24}H_{40}O_4$, другая
нию; это так назы
предельной, ибо
пления НВг от бр
 $C_{24}H_{36}O_4$.

При дистилляц
оба спиртовые г
которая легко гид
новая кислота от
и уксусным анги
окраску, тогда кан

Триокись хром
является diketoso
холодиновую кис
превращает ее в с
Диоксихоладие
и содержит лишь
леновое производ
кислоты.

Соотношение м
лотами легко объяс
кислоты по Wielan
Экспериментал
насыщенной, а д
дельную связь.

Переход от х
через диоксихоле
через диоксихола

Присоединение

его растворимым

Галлостерол,

содержит 16,8%

очень чувствител

стерола он стано

мин А в виде

связями. 0,3 мг

(A. Shimizu и Т.

Желч

Открытая в х

антроподезоксик

кислотой, найде

¹⁾ Н. Wielan

Th. Posternak. Z

Zelt. physiol. Chem

²⁾ Zelt. physiol.

Апохолевая кислота.

При частичной дегидратизации холевой кислоты получены две изомерных диоксихолевых кислоты $C_{24}H_{38}O_4$ (Boedecker и Volk).

Одна из них легко гидрируется в дезокси-холевую кислоту $C_{24}H_{40}O_4$, другая же не поддается каталитическому гидрированию; это так называемая апохолевая кислота; она является непредельной, ибо легко реагирует с бромом, образуя после отщепления HBr от бромопроизводного, диоксихоладиеновую кислоту $C_{24}H_{36}O_4$.

При дистилляции в вакууме апохолевая кислота отщепляет оба спиртовые гидроксила и дает апохоладиеновую кислоту, которая легко гидрируется в апохолановую $C_{24}H_{38}O_2$. Апохолановая кислота отличается от холановой тем, что она с H_2SO_4 и уксусным ангидридом дает желтую и затем винокрасную окраску, тогда как холановая остается бесцветной.

Триокись хрома дает дегидроапохолевую кислоту, которая является дикетосоединением и в щелочном растворе дает диоксихоладиеновую кислоту. Бензоилгидропероксид $HO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ превращает ее в оксидоапохолевую кислоту.

Диоксихоладиеновая кислота легко гидрируется в апохолевую и содержит лишь одну двойную связь, представляя собой этиленовое производное апохолевой кислоты или апохоленовой кислоты.

Соотношение между апохолевой и диоксихоладиеновой кислотами легко объяснимо, если принять формулу строения холевой кислоты по Wieland и Volke¹⁾.

Экспериментально показано, что апохолевая кислота является насыщенной, а диоксихоладиеновая имеет лишь одну непредельную связь.

Переход от холевой кислоты к апохолевой осуществляется через диоксихоленовую кислоту, а переход от апохоленовой — через диоксихоладиеновую кислоту.

Присоединение дезоксихолевой кислоты к стеролу делает его растворимым в воде.

Галлостерол, состоящий из холеиновой кислоты и стерола, содержит 16,8% витамина А. Тогда как сам по себе витамин А очень чувствителен к окислению и свету, при наличии галлостерола он становится стойким. Из него можно выделить витамин А в виде витастерола, обладающего двумя двойными связями. 0,3 мг галлостерола устраняет авитаминоз у мышей (A. Shimizu и T. Hatakayama)²⁾.

Желчные вещества различных животных.

Открытая в желчи человека Wieland'ом и G. Revery новая антроподезоксихолевая кислота идентична с хенодезоксихолевой кислотой, найденной в гусиной желчи.

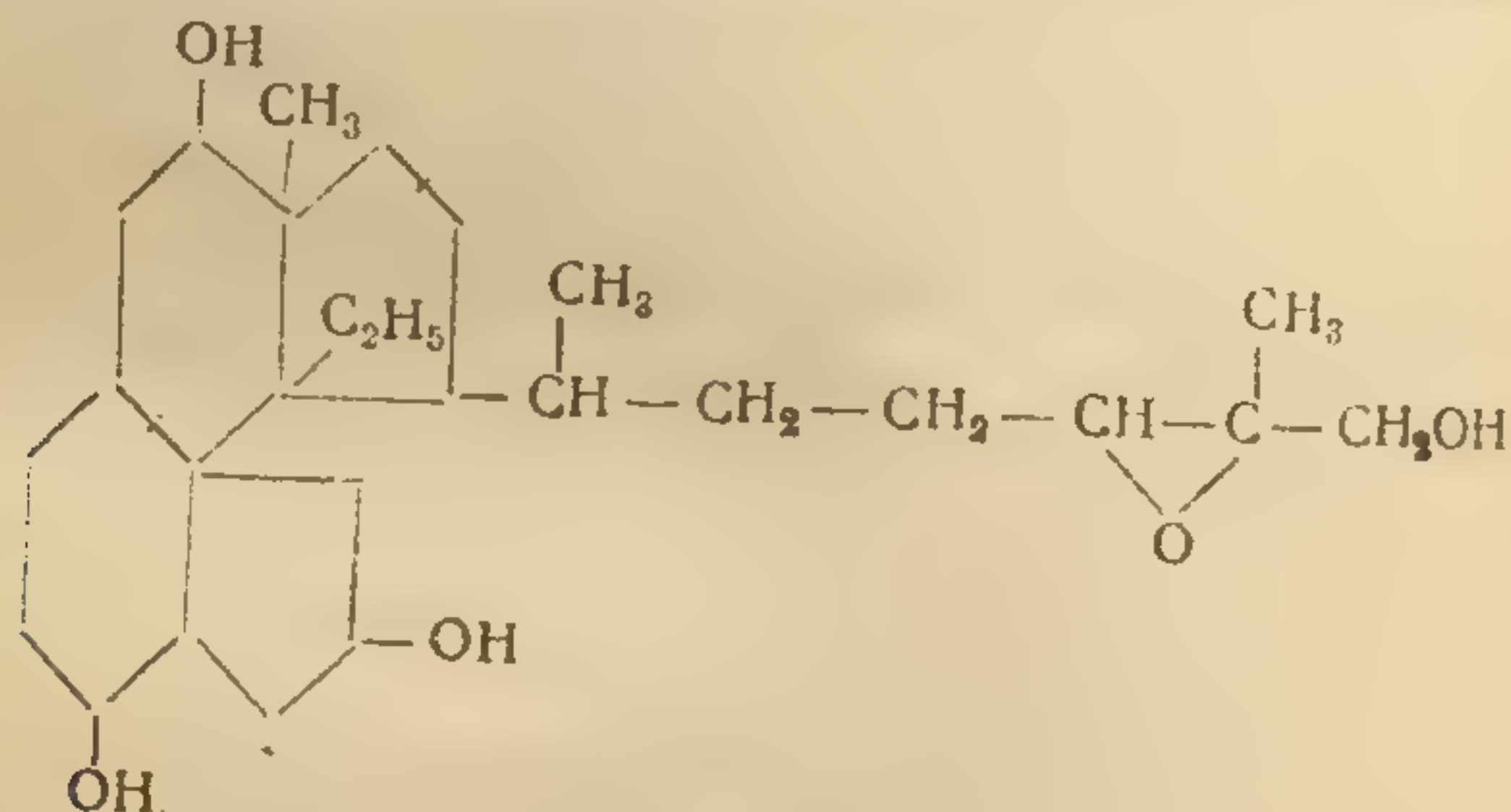
¹⁾ H. Wieland. Zeit. angew. Chem. **42**, 421 (1929). H. Wieland и Th. Posternak. Zeit. physiol. Chem. **197**, 17 (193). W. Borsche и A. Teld. Zeit. physiol. Chem. **197**, 173 (1931).

²⁾ Zeit. physiol. Chem. **182**, 57 (1929).

В свиной желчи обнаружена хиодезоксихоловая кислота $C_{24}H_{40}O_4$, изомерная с обыкновенной дезоксихоловой. Своеобразные холаловые кислоты найдены в желчи белого медведя (урзохолеиновая), в желчи тюленя (фоцехолаловая) в безоарных камнях (отложения в кишечнике безоарных коз) — литофеллиновая кислота $C_{20}H_{36}O_4$.

В желчи акул (*Scymnus*) и скатов (*Наја*) обнаружены вещества, дающие реакции на желчные кислоты и близкие к ним по составу, но связанные эстерообразно с серной кислотой, а не с таурином или гликоколем, как желчные кислоты. Эти соединения О. Намп-марстен назвал α и β -сцимнолами. При расщеплении с кислотами они подобно желчным кислотам образуют дислизини. α -сцимнол имеет формулу $C_{27}H_{40}O_5$, β -сцимнол: $C_{29}H_{40}O_5$.

Сцимнол из акулей желчи $C_{27}H_{46}O_5$ представляет собой полиалкоголь, содержащий первичные и вторичные спиртовые группы, а также этиленоксидный комплекс и принадлежит к типу стеролов¹⁾.



Сцимнол.

Кожный секрет жабы содержит особое вещество, буфоталин $C_{26}H_{36}O_6$, имеющее близкое отношение к желчным кислотам. Буфоталин представляет собою лактон и заключает два гидроксила; он служит исходным веществом для буфотоксина, который при расщеплении дает буфоталеин $C_{24}H_{30}O_3$, субериларгинин и уксусную кислоту²⁾.

Из зимней желчи жаб получен четырехатомный алкоголь, тетраоксифостан: $C_{27}H_{48}O_5$ (Hiroshi Makino)³⁾.

Желчные кислоты в желчи находятся в виде парных соединений с гликоколем или с таурином.

Гликохолевая кислота	$C_{23}H_{36}(OH)_8-CO-NH-CH_2-COOH$
Гликодезоксихоловая кислота	$C_{23}H_{37}(OH)_2-CO-NH-CH_2-COOH$
Таурохолевая кислота	$C_{23}H_{37}(O_1)_8-CO-NH-CH_2-SO_2OH$
Таурозоксихоловая кислота	$C_{23}H_{36}(OH)_2-CO-NH-CH_2-SO_2OH$

Гликохолевая кислота аналогична гиппуровой и расщепляется на холевую кислоту и гликоколь. Она отсутствует в желчи плотоядных животных. При кипячении с водой она превращается

¹⁾ R. Tschesche. Zeit. physiol Chem. 203, 263 (1931).

²⁾ См. жабыи яды; стр. 347.

³⁾ Zeit physiol. Chem., 220, 49 (1933).

в изомерную парагликохолевую кислоту. Гликохолевая или гликодезоксихолевая кислота в желчи быка, человека и других животных дает при гидролитическом расщеплении гликоколь и холеиновую кислоту; последняя представляет собою соединение дезоксихолевой кислоты с жирной кислотой. Таурохолевая кислота из желчи травоядных животных и человека, при гидролизе, распадается на холевую кислоту и таурин. Таурохолеиновая встречается в желчи собаки.

Желчь.

На 1 кг веса кролик вырабатывает в сутки 115,7—137 г желчи; собака 20 г, овца 25 г; лошадь выделяет в сутки до 6 кг желчи, человек от 514 до 1083 куб. см. Желчь выводит из организма целый ряд продуктов обмена, и также избыточные металлы Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Al (Gautier и Ricars)¹⁾. Утилизация желчи производится в следующих направлениях: 1) желчь, введенная в мыло, улучшает его моющие свойства, она уменьшает затрату тепла при механической стирке на 20%, уменьшает изнашиваемость стираемых тканей; 2) желчь может служить препаратом для уничтожения коррозии черных и цветных металлов. Для борьбы с образовавшейся ржавчиной применяется травление металла с 10%-ой серной кислотой, при чем имеют место потери металла до 3,5%. Если взять желчь в качестве присадки при травлении металлов, то растворение металла сильно замедляется. Железная проволока нацело растворяется в 10%-ой серной кислоте в течение 36 часов; в присутствии желчной присадки она не изменяется в течение 5 суток²⁾. 3) Желчь находит применение в кожевенной промышленности (дубление кожи); в фотографии и т. д. В Китае желчью карпа окрашивают бумагу³⁾.

12. Гормоны.

Характеризуя алкалоиды, как сложные соединения, обладающие свойствами физиологических возбудителей или угнетателей, содержащие в своем строении гетероциклические комплексы протеиногенного происхождения, мы можем считать и сами протеины, особенно протеины, поскольку уже установлено их полигетероциклическое строение, и поскольку несомненна их физиологическая активность, алкалоида и высшего типа.

Среди многочисленных продуктов биодинамического превращения веществ, составляющих субстрат организмов и веществ, поступающих в организм в качестве пищевого заменителя субстрата, встречаются соединения с выраженным физиологическим действием, либо стимулирующие ту или иную функцию, либо угнетающие определенные функции; при чем эти агенты

¹⁾ Comp. rend. Ac. Sc. 198, 2026 (1934).

²⁾ Д. Златковский. Мясная индустрия СССР, VIII 1932, № 10, стр. 26.

³⁾ L. Freund. Die Galle. Die Rohstoffe des Tierreichs, 4 Lief.

проявляются через посредство нервной системы, преимущественно симпатической. Эти биокатализаторы, поскольку до настоящего времени выяснена их химическая природа, далеко не всегда являются алкалоидами в выше рассмотренном смысле; они всегда заключают в своем строении гетероциклические соединения и даже не всегда представляют собою азотистые соединения. В животном организме мы не находим сложных алкалоидов такого типа, как это наблюдается у растений, ибо и тироксин и адреналин, по своему строению, не могут быть причислены к типичным алкалоидам. Продукты секреции и продукты интермедиарного (межуточного) превращения или метаболиты (причем нужно иметь в виду не только распад субстрата, но и вторичное синтетическое преобразование продуктов распада), поскольку они обнаруживают специальную физиологическую активность, получили наименование гормонов. К такого рода гормонам относятся тироксин и адреналин. Гормоны вырабатываются живыми органами малыми порциями и весьма быстро разрушаются в организме, каковое свойство отличает их от растительных алкалоидов. Тесно к гормонам примыкают витамины и токсины.

Гормоны и витамины имеют много общего между собою в смысле строгой специфичности и однозначности своих функциональных биодинамических реакций. Эти реакции однако весьма разнотипны, что стоит в тесной зависимости от большого разнообразия химического строения различных гормонов и различных витаминов.

Гормоны, представляющие собою азотистые соединения, можно назвать *азгормонами* в отличие от гормонов, лишенных азота. Поскольку последние по природе своей близки к стеролам, их можно обозначить как *гормостеролы*, к каковым, например, относятся половые гормоны.

Витамины — это вещества, регулирующие биохимические процессы, связанные с питанием и ростом организма и являющиеся как бы гормонами питания. Они представляют собой продукты обмена они могут быть как азотистыми, так и безазотистыми веществами. Для первых целесообразно сохранить название витаминов и *витапептидов*; а что касается витаминов, лишенных азота, то они могут быть либо стеролового типа и называться *витастеролами*, либо иметь каротидное строение, как витамин А (витакаротиды), либо как витамин С могут принадлежать к типу уроновых кислот (витаурониды).

Гормонам и витадериватам не присущи антигенные свойства, и они являются веществами более простого строения, чем токсины, и уже в настоящее время могут быть воспроизведены синтетически. Гормоны и витамины принадлежат к ядовитым, сильно действующим веществам и продуцируются организмом лишь в минимальных дозах для поддержания специфического токсикологического уровня, свойственного тому или иному организму¹⁾.

¹⁾ I. Abel Science, 79, 64 (1934).

Токсины, поскольку принадлежат к прогенинному. Неантигенно зованным вторично по Вигану облада падки. Свеже дефе этого практикуется ным ядом, вызыва Малые дозы (1—3 давления без боли вании крови прои этого распада выи произведенное Zipf никающее при деф нуклеозид, аденило

Для большинства и мы различаем и происхождения, и При кислот содер какое-то вещество проникает до панк к отделению панк это вещество секр Благодаря этому чем пища покинул

Из панкреатиче лическом виде осс лизованный в остр ный уровень крови у человека прод этой дозы вызыва ступает смерть. неминуемо появл природу и содер а также кобальт. обыкновенную д козу (глюкофура колитический ра лина, в крови на сахарный уровне креатолизат вы екции кролику (Инсулин явл дает молекуляр трифугальному

¹⁾ Arch. exp

Токсины, поскольку они способны образовать антитела, принадлежат к протидам, испытавшим не очень глубокое изменение. Неантигенные токсины могут принадлежать к преобразованным вторично полипептидам. Например, декарбопептиды по Брауну обладают свойством вызывать эпилептические припадки. Свеже дефибринированная кровь какого-либо животного после интравенозной инъекции тому же животному, как это практикуется при аутогемотерапии, оказывается смертельным ядом, вызывая шок, падение температуры тела и коллапс. Малые дозы (1—3 куб. см) дают сильное падение кровяного давления без более тяжелых последствий. При дефибринировании крови происходит распад клеток, и один из продуктов этого распада выявляет себя как яд. Ближайшее исследование, произведенное Zipf'ом, показало, что токсическое начало, возникающее при дефибринировании крови, представляет собою нуклеозид, адениловую кислоту или аденозин.

Для большинства гормонов химическое строение неизвестно, и мы различаем их по двум признакам: во первых, по месту происхождения, и во-вторых, по физиологическому действию. При кислом содержимом желудка слизистая оболочка выделяет какое-то вещество, которое всасывается и попадает в кровь, проникает до панкреатической железы и возбуждает последнюю к отделению панкреатического сока. Bayliss и Starling назвали это вещество *секретином*, и отнесли его к типичным гормонам. Благодаря этому гормону панкреас отделяет свой сок ранее, чем пища покинула желудок.

Инсулин.

Из панкреатической железы Abel'ем был выделен в кристаллическом виде особый гормон, так называемый инсулин, локализованный в островках Лангерганса, способный снижать сахарный уровень крови и предотвращать появление диабета. Панкреас у человека продуцирует 8 мг инсулина в сутки. Увеличение этой дозы вызывает эпилептоидные конвульсии; при 20 мг наступает смерть. Снижение нормальной дозы влечет за собой неминуемо появление диабета. Инсулин имеет полипептидную природу и содержит в своем составе глутатионовый комплекс, а также кобальт. Инсулин обладает способностью превращать обыкновенную δ -глюкозу (глюкопиранозу) в активную γ -глюкозу (глюкофуранозу), которая легко испытывает в крови глюколитический распад. При диабете, вследствие отсутствия инсулина, в крови накапливается неактивная δ -глюкоза, повышающая сахарный уровень крови и неиспользуемая организмом. Панкреатолитизат вызывает гипогликемию при интравенозной инъекции кролику (S. Geness и S. Epstein)¹⁾.

Инсулин является стабильным при pH от 4,5 до 7,0 и обладает молекулярным весом в 35100, определенным по ультрацентрифугальному методу. По молекулярному весу, константе

¹⁾ Arch. exp. Path. Pharm., 171, 733 (1933).

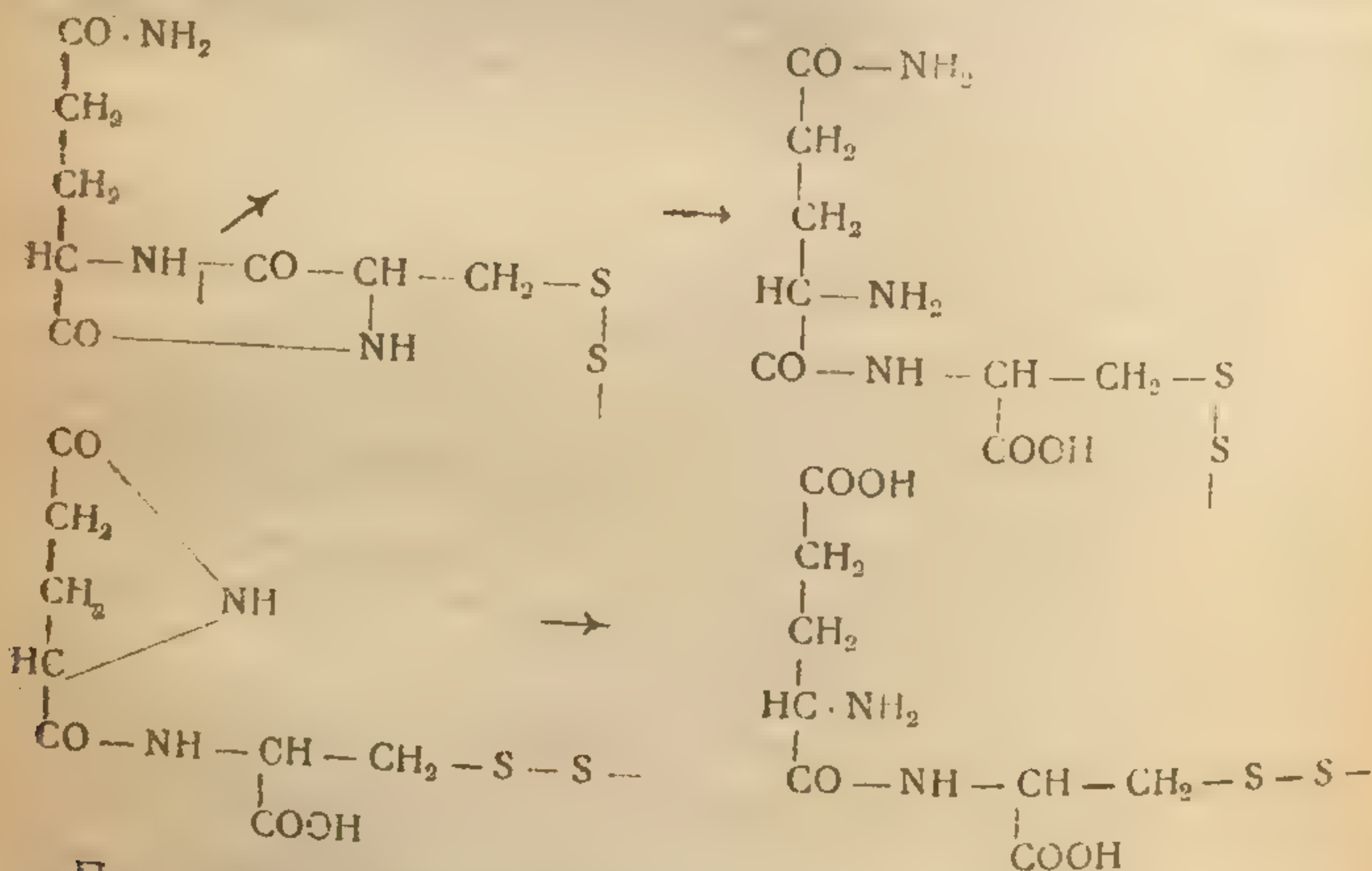
седиментации и по молекулярному радиусу инсулин соответствует яичному альбумину и протеину Бенс-Джонса¹⁾.

Активность инсулина не изменяется под влиянием *Bacillus coli*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus haemolyticus* и анаэробных бактерий гнилостные бактерии разрушают инсулин, что указывает на его полипептидную или протидную природу.

При гидролизе инсулина, полученного по пиридинбрун-аммиачному способу Abel'я или по способу Holm, Greenbank, Kraus и Ragin'a, не было обнаружено триптофана, но найдены цистин, (12,0%), тирозин (12,0%), аргинин (3,0%), гистидин (8,0%), лизин (2,0%), лейцин (до 30%) и глутаминовая кислота (21,06%), а также много аммиака; пролин и гидроксивалин отсутствуют (H. Jensen и O. Wintersteiner)²⁾.

Физиологическое действие инсулина обусловлено не всей молекулой, а только определенным комплексом, в состав которого входят цистин и глутамин (H. Jensen и E. Ewans)³⁾.

Кристаллический инсулин при нагревании с $N/10$ HCl на кипящей бане отщепляет аммиак и коагулирует; при действии щелочи на инсулин также выделяется аммиак; в первом случае он выделяется за счет разложения амидной группы, во втором из аминокислот. При коагуляции, повидимому, образуется диоксопиперазин.



Под влиянием более продолжительного действия HCl лактамное или диоксопиперазиновое кольцо, возникшее при коагуляции инсулина, расщепляется, и образуется инсулин, лишенный амидо-группы, обладающий, однако, полной физиологической активностью. Щелочь вызывает не только отщепление аминокислот, но и разрушение дисульфидной связи. Инактивирование инсулина при действии спирта в присутствии кислоты обусловлено эстерификацией карбоксила и образованием пептино-

¹⁾ B. Sjögren и The Svedberg. Journ. Am. Chem. Soc. 53, 2661 (1931).

²⁾ Journ. biol. Chem. 98, 282, 1932

³⁾ Zeit. physiol. Chem. 299, 134 (1932); Chem. Zentrbl., 1931, 1. 1778.

вого кольца; реакция расщепления. Питотонин (окисление гладкой мускулатуры; он разрушает при действии пептидазы. Питотонин (пептидаза). Каликреин (пептидаза) также к витапептидазе. Стоит в том, что пептидазы; он понижает, изменяя нормальную. Каликреин повышает. Инъекция экстракта жира у свиней. При инъекции жиром. Это происходит. Жир возникает в синусе, пирувинату (CH₃-CHOH-COOH и Reichert).

Существование особого вещества обнаружено. Вазопрессин, лактоген, гормон, лактоген. Сокращение сердечной мышцы. Вызывает анемию, а также и появление шока при передозировании. Предотвращающий свертываемость крови. Это (Reichert)¹⁾.

Его единицей считают 1 куб. см кошачьей слюны, содержащий 1 мг препарата. После ацетонового осаждения 2200, селезенка (Charles и D. Scott). Наступает после асцит. В печени обнаружен.

Гипофиз (мозговой). Выделяет вещество, влияющее на кровяное давление. Выделяет гормоны, влияющие на окраску кожи. Вызывает меланоз.

¹⁾ Journ. biol. Chem. 20, 471 (1932); Journ. Wochenschr. 11, 216, 204 (1933). ²⁾ Sci. nce 75, № 10. Садикон. Куп...

вого кольца; реактивация при помощи $n/30 \cdot \text{NaHO}$ есть последствие расщепления этого кольца (Carr).

Питоточин (окситочин, орастин) — гормон, вызывающий сокращение гладкой мускулатуры, — выделен из задней доли гипофиза; он разрушается трипсином и папаином и не изменяется при действии пепсина и эрепсина.

Питоточин по типу близок к инсулину.

Каликреин (падутин) — гормон из панкреаса, принадлежит также к витепептидам. Его действие на кровяное давление состоит в том, что он вызывает расширение артериол и капилляров; он понижает повышенный сахарный уровень крови, не изменяя нормального уровня.

Каликреин повышает кровяное давление, тогда как инсулин не оказывает никакого влияния на сосудистые стенки.

Инъекция экстрактов из панкреаса способствует отложению жира у свиней.

При инъекции инсулина козы дают молоко, обогащенное жиром. Это происходит вследствие усиления сахароразложения, жир возникает синтетически из глюкозы через молочную кислоту, пирувиновую кислоту и ацетальдегид.

$\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{COH}$ (Bürger и Reichert).

Гормоны печени.

Существование особых гормонов следует допустить в каждом органе. Из недавно обнаруженных гормонов исключительный интерес имеет сердечный гормон, лаккарнол Haberlandt'a, и гормон печени, якритон; первый стимулирует сокращение сердечной мышцы, второй обслуживает кроветворение и предотвращает анемию, а также противодействует отравлению фенолом и фосфором, и появлению шока при вливании раствора пептона. В печени находится гормон, предотвращающий свертывание крови, подобно гирудину из пиявок, так называемый гепарин. Это соединение уронидного типа $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A. Fischer)¹⁾.

Его единицей считают то количество, которое способно предотвратить свертывание 1 куб. см кошачьей крови при хранении ее на льду в течение 24 часов. 1 кг препарата содержит 400—500 единиц; из 45 кг бычьей печени было добыто после ацетонового осаждения 192 000 единиц гепарина. Мышцы содержат 1900, легкие 2200, селезенка 700, кровь 60, тимус 35, печень собаки 4400 единиц на кг (A. Charles и D. Scott). Цистеин предупреждает свертывание крови; коагуляция наступает после аэрации цистеинированной крови (J. Mueller и S. Sturgis)²⁾.

В печени обнаружен кроме того диуретический (мочегонный) гормон.

Гормоны мозгового придатка.

Гипофиз (мозговой придаток) содержит несколько гормонов; в задней доле имеется вещество, сильно сокращающее матку, и другое вещество, повышающее кровяное давление и возбуждающее секрецию мочи. В передней доле находятся гормоны, влияющие на рост, влияющие на половые железы, влияющие на окраску животных; последнее происходит таким образом, что гормон возбуждает меланофоры, — клетки кожи, заключающие пигмент. Кожа животных,

¹⁾ Journ. biol. Chem., **102**, 425 (1933). A. Fischer. Naturwissenschaften **19**, 965; **20**, 471 (1932); Comp. rend. Soc. biol. **108**, 832 (1931); Science **75**, 443 (1932); Klin. Wochenschr. **11**, 936 (1932); A. Schmitz и A. Fischer. Zeit. physiol. Chem. **216**, 204 (1933).

²⁾ Science **75**, № 1935, 140 (1932).

лишенных гипофиза совершенно бесцветна; она окрашивается после инъекции вытяжки из гипофиза. Изменение окраски кожи у хамелеона некоторыми авторами приписывается гипофизарному действию, равно как и приспособленности организмов к цвету окружающей обстановки (покровительственная окраска). Инъекция вытяжки из передней доли мозгового придатка (гипофиза) вызывает у кастрированных и у девственных самок кролика лактацию, развитие млечных желез и атрофию матки. Экстракты из задней доли гипофиза увеличивают водоемкость тканей у лягушек, что влечет за собою увеличение веса до 30%.

Н. Zondek и А. Bier¹⁾ полагают, что гипофиз (мозговой придаток) секретирует органическое соединение брома, которое, накапливаясь в мозге, вызывает состояние сна. Тетрабромтиронин обладает снотворным действием, 1 мг его вызывает у человека усталость и сон. Содержание брома в человеческом гипофизе колеблется от 15 до 30 мг%. Это орган наиболее богатый бромом. Бром сосредоточен в передней доле гипофиза, задняя доля вовсе не содержит брома. Количество брома уменьшается с возрастом, у стариков свыше 75 лет брома вовсе не обнаружено.

Меланофорный гормон найден в жидкости глаза и в среднем мозге человека (А. Jores). Экстракт из передней доли гипофизарной железы содержит гормон пролактин, вызывающий продукцию зобного молока у голубей.

13. Половые гормоны²⁾.

При изучении и изолировании продуктов внутренней секреции необходимо ориентироваться на специфические реакции и тест-объекты (опробователи) для каждой железы. Для инсулина из поджелудочной железы мы имеем гипогликемическую реакцию, для тироксина из щитовидной железы — метаморфоз у головастиков; для женского полового гормона из ovaries — эстриновую реакцию Allen и Doisy. В фолликулярном аппарате ovaries (яичников) находится особый гормон фолликулин (обозначаемый также как феминин, менформон, теликинин, теелин, прогестин, эстрин). Количество гормона, достаточное для того, чтобы у кастрированной самки мыши вызвать превращение вагинального (маточного) слизистого секрета (выделения) в струпчатый Schollensekret, называется мышинной единицей. Фолликулин найден в моче, в испражнениях, и в крови; его образование усиливается во время менструации и беременности; в крови беременных количество гормона достигает 600 мышинных единиц в 1 литре, вместо 30.

Фолликулин вызывает течку у инфантильных (отсталых в развитии) животных, усиливает рост матки, стимулирует половые импульсы у сенильных (престарелых) животных, возбуждает функцию молочных желез, вызывает атрофию тестикул (антимаскулиновая или противомужеская функция).

Фолликулин обнаружен в растениях, особенно в цветах, в картофеле, репе, дрожжах, в битумах (фоссильный, ископаемый гормон). Гормон усиливает рост и ускоряет цветение растений. Гормон найден также в бактериях.

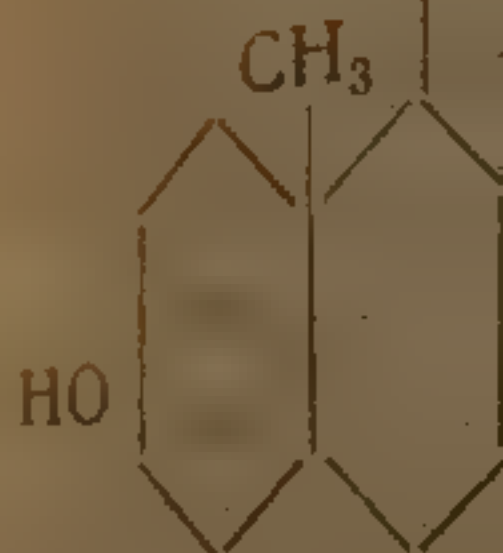
Добывание фолликулина наиболее удобно из мочи беременных кобылиц: одна кобылица в течение периода беременности

¹⁾ Klin. Wochenschr. 11, 759 (1932).

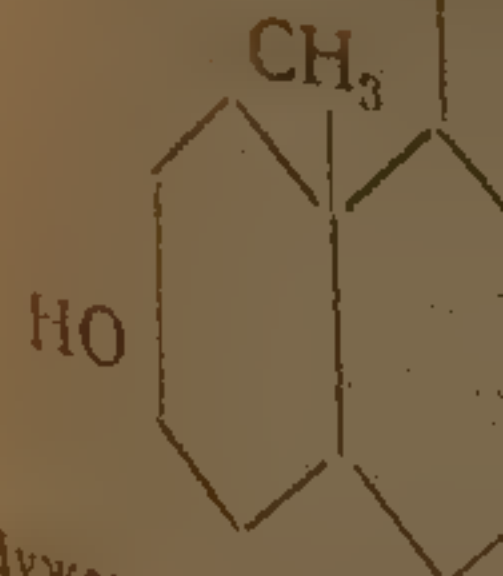
²⁾ В. Zondek Die Hormone des Ovariums und des Hypophysenvorderlappens. 1931 Naturwissenschaften 21, 33 (1933). Н. Siedentopf. Die physiologische Chemie der Geburt 1932. Butenandt. Naturwissenschaften 21, 49 (1933). А. Butenandt, Н. Weidlich и Thompson. Ber. deut. chem. Ges. 66, 601 (1933). Н. Fevold, F. Hisaw, А. Hellbaum и R. Hertz. Amer. Journ. Physiol. 104, 710 (1933).

вырабатывает и выводит единицы, т. е. столько же, сколько и кобылицы. От одной кобылицы можно получить столько же полового гормона, сколько и от кобылицы. Половые гормоны вызывают развитие половых желез и выработку половых гормонов. Половые гормоны вызывают развитие половых желез и выработку половых гормонов.

Скелетный



Лютальная к.

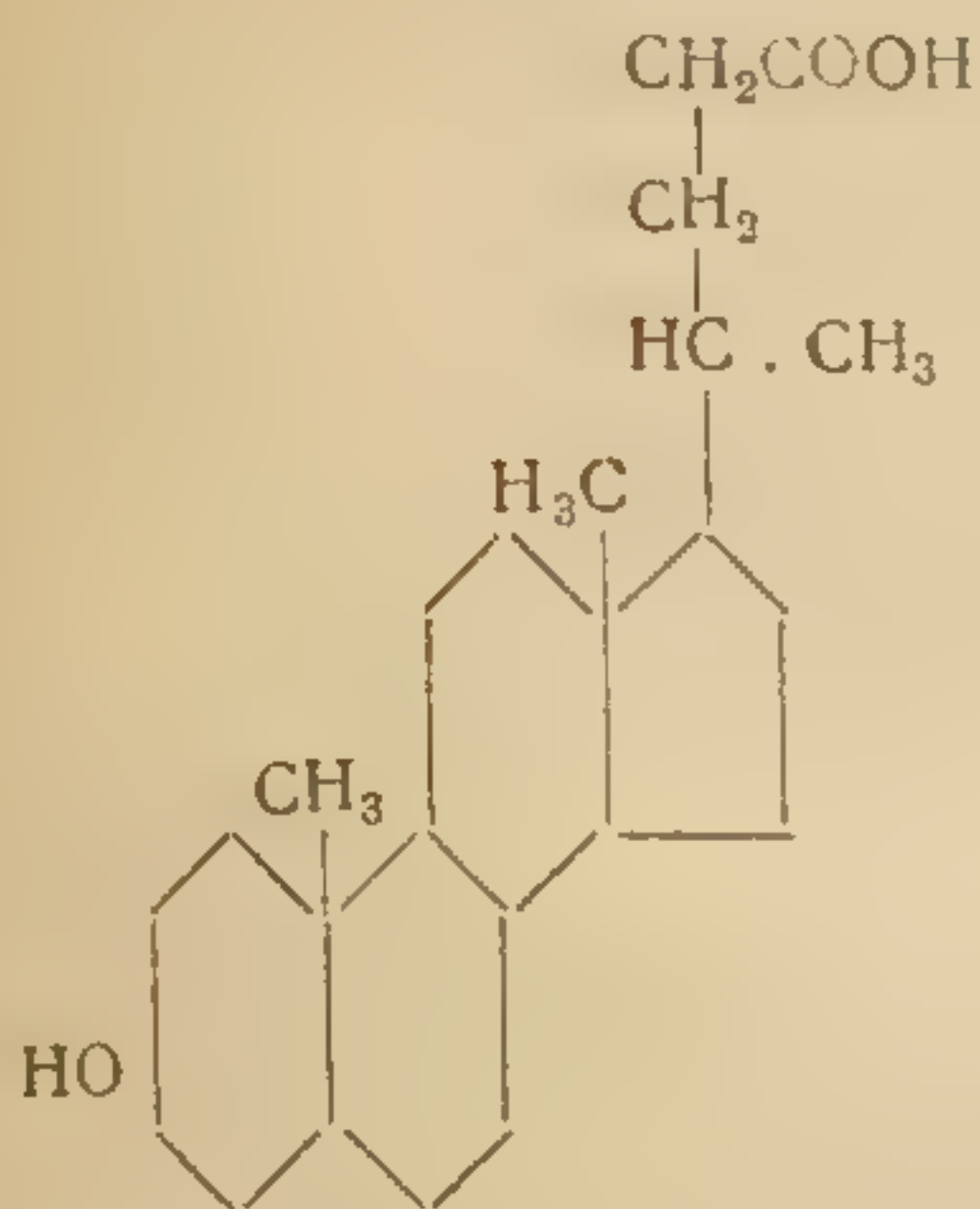


Мужской гормон из
 $C_{19}H_{30}O$

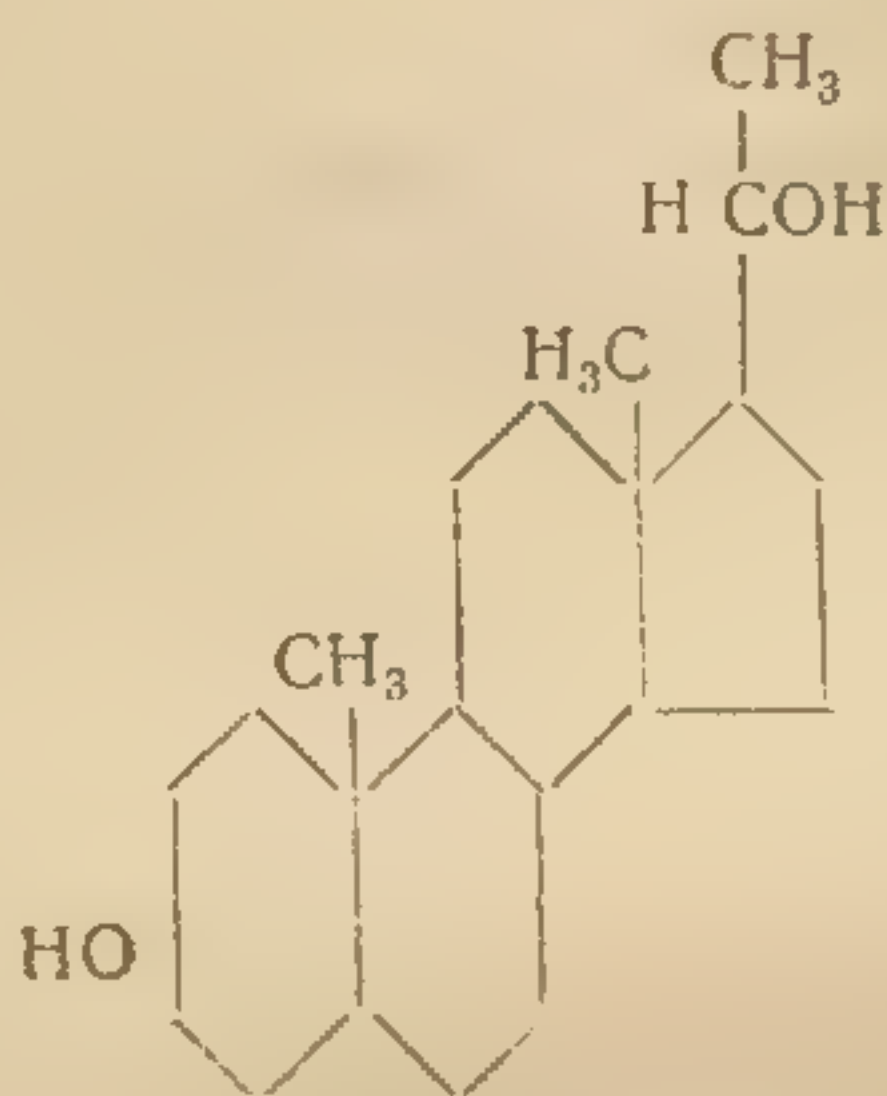
вырабатывает и выводит с мочой до 250 миллионов мышинных единиц, т. е. столько, сколько, выделяют 1500 беременных женщин. От одной кобылицы можно было добыть 30 г кристаллического гормона.

Половые гормоны имеют строение скелета близкое к скелету холевых кислот.

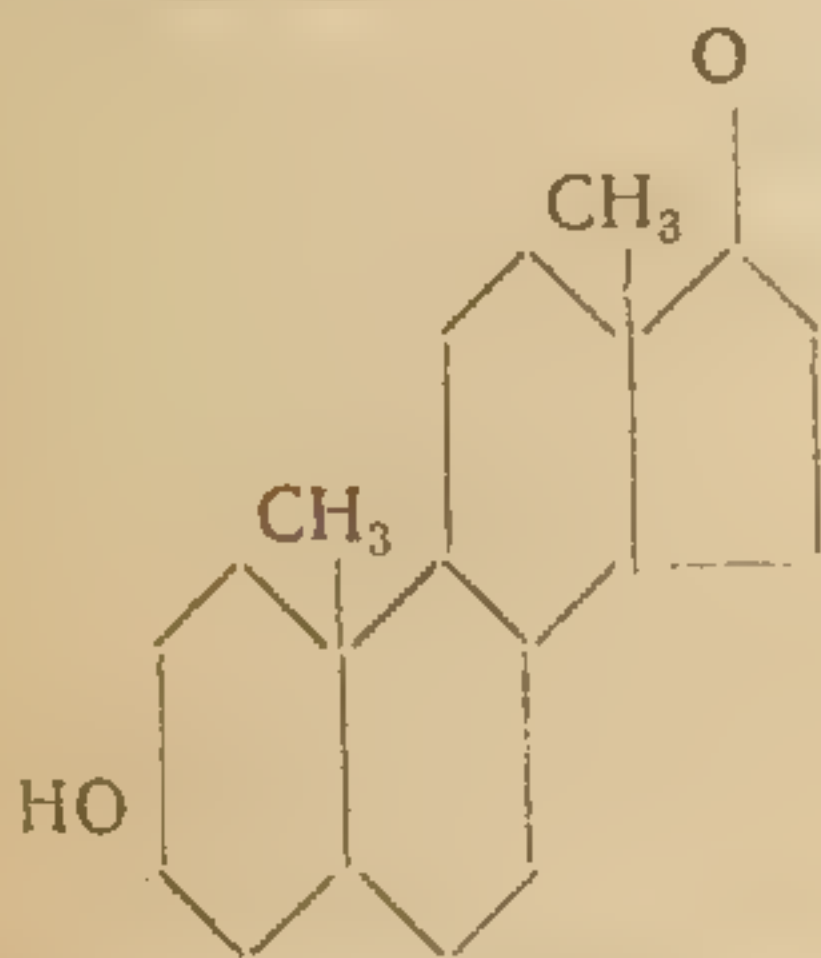
Скелетное построение половых гормонов.



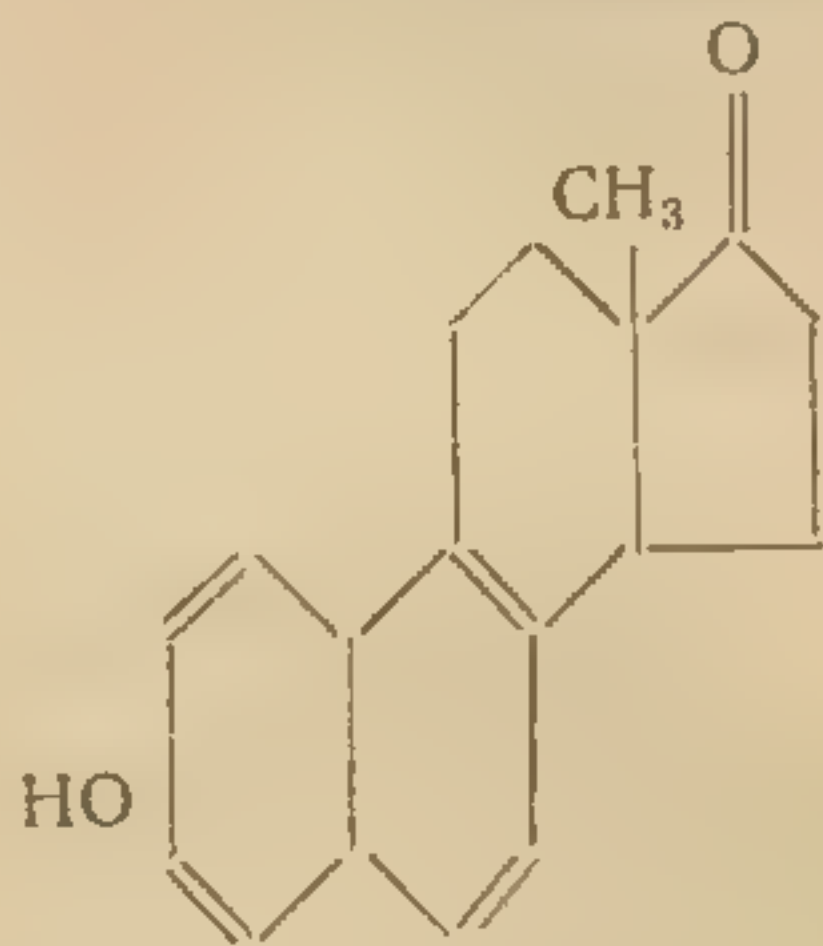
Литохолевая к.
 $C_{24}H_{46}O_3$



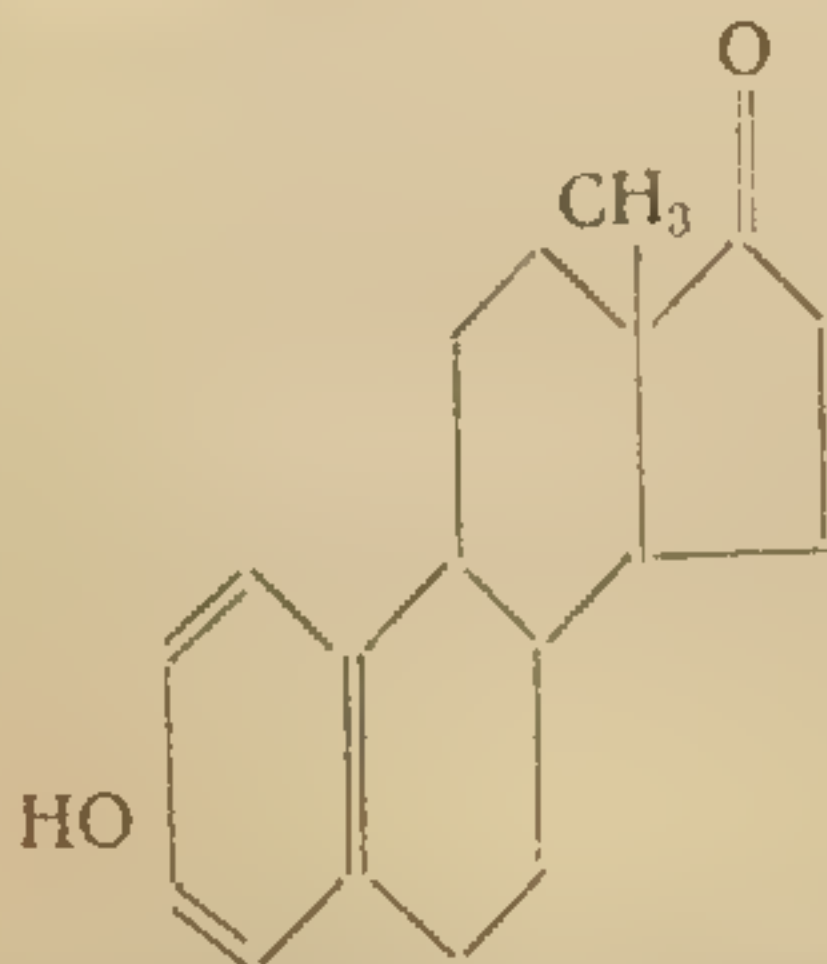
Прегнандиол
 $C_{21}H_{36}O_2$



Мужской гормон или провирон
 $C_{19}H_{30}O_2$

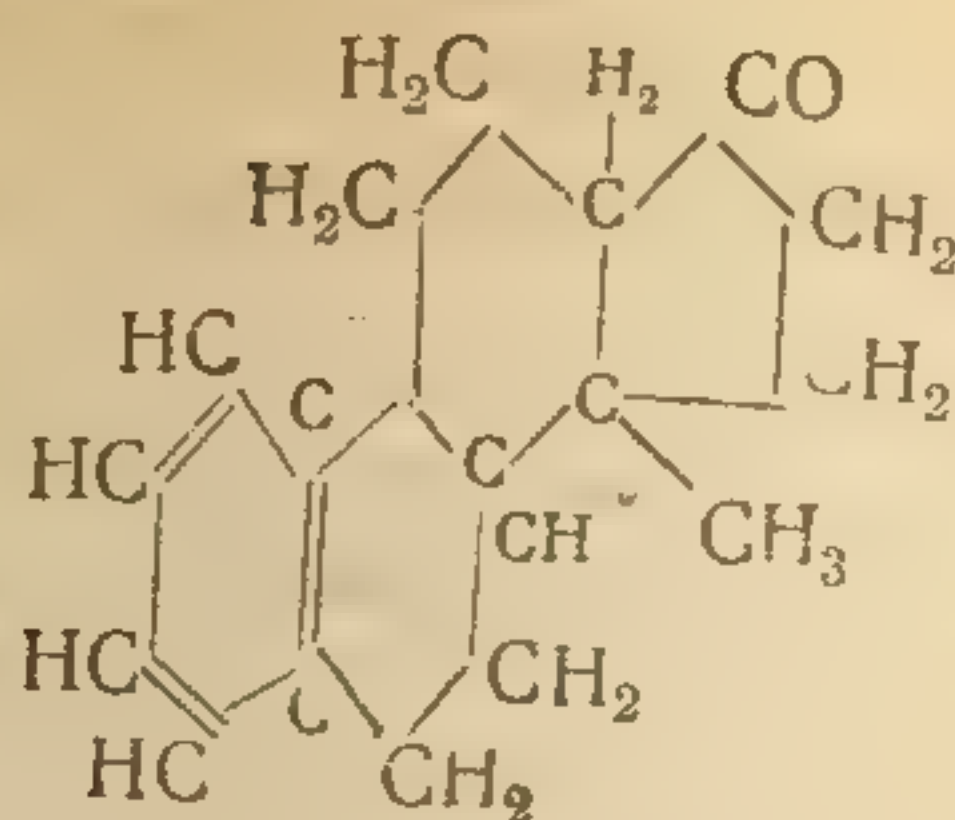


Эквиленин



Женский гормон или фолликулин
 $C_{18}H_{22}O_2$

Конфигурация кетооксиэстрина согласно Butenandt и von Marrian следующая:



Синтетический 1-кето-1, 2, 3, 4-тетрагидрофенантрен обладает эстрическим действием.

В кетооксиэстриновой фракции мочи кобылиц обнаружен фенол, $C_{15}H_{14}O_2$, названный экволом (G. Marrian и G. Haslewood)¹.

Из кобылей мочи выделен в кристаллическом виде эстрогенный оксикетон, являющийся половым гормоном; он назван эквиленином. Из 52 тонн мочи получено 1,5 грамма эквиленина. Он отличается от фолликулин, по своему составу; он на 4 атома беднее его водородом, труднее бромруется, не рацемизируется при сублимации; он имеет состав $C_{18}H_{18}O_2$. (A. Girard, G. Sandulesco, A. Fridenson и J. Rutgers)². Эквиленин образует красный пикрат нерастворимый в спирте.

После созревания фолликула лопается и превращается в желтое тело (*corpus luteum*), представляющее собою железу с особыми функциями (Fränkel), выделяющую особый гормон — прогестин, чувствительный к щелочам и лишенный эстрогенного действия. Прогестин вызывает превращение разрушенной слизистой в функционирующую слизистую. Прогестин также стимулирует рост оплодотворенного яйца. При инъекции фолликулярного гормона инфантильным (недоразвитым) животным, он никакого влияния на оварии не оказывает. Двигателем половой функции является гормон, вырабатываемый передней долей мозгового придатка (гипофиза), влияющий через оварии и не действующий на кастрированных животных. Из передней доли гипофиза был изолирован гормон, названный проланом. Он вызывает: 1) созревание фолликул, овуляцию, течку; 2) кровянистые выделения в расширенные фолликулы; 3) лутеинизацию, т. е. образование *corpora lutea*. Пролан представляет собою смесь гормонов; они термолабильны, разрушаются уже при 60—70°³.

Пролан оказывает влияние на мужской половой аппарат, он вызывает увеличение тестикул, рост простатических желез и семяников, стимулирует сперматогенез у инфантильных животных.

¹) Naturwissenschaften 21, 222 (1933).

²) Biochem. Journ. 26, 1227, 1932.

³) Comp. rend. Acad. Sc. 195, 981 (1932)

Из мочи кобылиц выделены различные гормоны, имеющие различную структуру. Они имеют состав $C_{18}H_{22}O_2$; гидратация гормона доказывает, что он состоит из четырех колец.

Мужской половой гормон получается из дозировки его, который в том, что он подочно вводится, составляет собою последующих доз. Капсулов на 4-й 2000 000 литров. Ного гормона, его дает прирост, близка к фолликулу, стоит из 4 гидри.

Для определения вивку кусочка семенника кролика. При инъекции к глазу кусочка, которое с от величины вспри. Исходя из 300 250 мг кристаллического эстрогенным действии в 1 г. Это Butenandt'a, лишенная активностью в 80.

Из мочи беременных животных выделены различные гликолевые и желчных кислот.

Он может быть окислен карбоновую кислоту.

Из этилового спирта с CH_3MgI и окислением с CH_3MgBr и окислением с CH_3MgBr на метил.

¹) A. Butenandt, Naturwissenschaften, 21, 49 (1932).

²) Zeit. angew. Chem.

Из мочи кобылиц было изолировано несколько фолликулярных гормонов (α , β , γ -фолликулины, эквилин, гиппулин); они имеют различные точки плавления и оптические вращения¹⁾.

α и β фолликулин представляют собою изомерные оксикетоны $C_{18}H_{22}O_2$; гидрат гормона является триолом $C_{18}H_{24}O_3$. В молекуле гормона доказано наличие трех двойных связей. Он построен из четырех колец, одного (α) бензольного и трех насыщенных колец.

Мужской половой (тестикулярный) гормон или провирон получается из экстрактов мужской мочи (A. Butenandt)²⁾. Для дозировки его служит „тест с петушиным гребнем“, состоящий в том, что рост гребня у каплуна пропорционален величине подкожно введенной дозы гормона. Петушиная единица представляет собою количество вещества, которое в течение двух последующих дней, будучи введено по 1 разу дает у трех каплунов на 4-й день прирост площади гребня на 20%. Из 2000 000 литров мужской мочи получается 1 грамм тестикулярного гормона, еще не вполне чистого, а состоящего из 4 фракций; одна из них имеет точку плавления 178° и в дозе 1—1,2 γ дает прирост площади гребня на 30—35%. Химически она близка к фолликулину, имеет строение оксикетона $C_{18}H_{30}O_2$ состоит из 4 гидрированных колец.

Для определения провирона W. Kaiser производит прививку кусочка семяника (5—10 см) в сетчатой оболочке глаза кролика. При инъекции дозы провирона в мышцу прижатый к глазу кусочек семяника реагирует сильным покраснением, которое спадает более или менее быстро в зависимости от величины впрыснутой дозы гормона.

Исходя из 300 кг бычьих тестикул Maino и Frattini получим 250 мг кристаллического мужского гормона, обладающего эстрогенным действием с активностью в 2000 петушиных единиц в 1 г. Этот гормон отличается от мужского гормона Butenandt'a, лишеного эстрогенных свойств и обладающего активностью в 800 000 петушиных единиц в 1 г.

Прегнандиол.

Из мочи беременных женщин был выделен насыщенный вторичный гликоль *прегнандиол*, относящийся к группе стеролов и желчных кислот.

Он может быть превращен в прегнандион (дикетон) и в кетодикарбоновую кислоту и наконец в прегнан.

Из этилового эфира холановой кислоты после взаимодействия с C_6H_5MgI и окисления полученного диметил-нор-холилкарбинола посредством CrO_3 образуется нор-холановая кислота; из нее через *bis*-нор-холилдифенилкарбинол при помощи воздействия C_6H_5MgBr на метиловый эфир кислоты, перегонки в вакууме и

¹⁾ A. Butenandt. Zur Biologie and Chemie der Sexualhormone. Naturwissenschaften, 21. 49 (1933). Nature, 132, 205 (1933). Номенклатура эстриновых гормонов.

²⁾ Zeit. angew. Chem. 44, 905 (1931).

окислении озоном получен этиохолилметилкетон, дающий после редукции прегнан.

В моче мужчин, а также в моче беременных кобылиц не было обнаружено прегнандиола (A. Butenandt)¹⁾.

Млекогонные гормоны.

Между органами внутренней секреции и деятельностью молочных желез существует теснейшая гормональная связь. При пересадке кастрированным самцам морских свинок яичника наблюдается разрастание молочных желез и выделение молока (Steinach). Феминизированные (женоуподобленные) самцы становятся похожими на настоящих самок и вскармливают своим молоком подсаживаемых к ним детенышей²⁾.

Вытяжки из яичников, плаценты и желтого тела обладают стимулирующим действием на рост молочных желез и на отделение молока; подобным же образом влияет кастрация. В Европе иногда кастрируют лактирующих (дойных) коров, чтобы продлить период лактации и увеличить количество молока.

Развитие молочного аппарата и лактация происходят в последние периоды беременности и после родов и обусловлены гормональным влиянием желтого тела, достигающего к этому времени наибольших размеров. После родов желтые тела постепенно увядают, и лактация заканчивается. Инъекция вытяжек из желтого тела тормозит овуляцию. Что развитие молочных желез находится в прямой зависимости от желтого тела, показал O'Donoghue.

Млекогонные гормоны вырабатывает также плацента и зародыш; вытяжки из эмбрионов (зародышей) вызывают развитие молочных желез (Starling, Foa), что и может быть практически использовано в животноводстве. Наконец, усиление секреции молока возбуждают инъекции гормонов гипофиза (мозгового придатка), тимуса, матки и женского полового гормона³⁾.

Плацентарные гормоны.

Вытяжка из плаценты оказывает специфическое влияние на оперение кур. Этот плацентарный гормон, названный менформоном, получен в кристаллическом виде. Микросталлы были многократно перекристаллизованы из 70% спирта и давали характерный рентгеновский спектр. Они были очищены сублимацией при 0,01 мм при 130—150°. Вещество имеет характер кислоты; оно лишено азота, серы и фосфора и относится к дериватам стерола и способно давать ацетильные производные. Его активность равна 10 млн. единиц на 1 г. Менформон по Laqueur'у не идентичен с прогиноном или эстрином, выделенным из мочи беременных женщин. Прогинон имеет другой рентгеновский спектр и другой элементарный состав; активность прогинона равна 14 млн. единиц на 1 г, т. е. одного грамма прогинона достаточно для возбуждения течки (oestrus, Brunst) у 14 млн. кастрированных мышей. 50 л мочи беременной самки содержит до 1 млн. мышинных единиц эстрина.

¹⁾ Ber. 64, 2529 (1931).

²⁾ Naturwissenschaften, 21, 61 (1933).

³⁾ Ellenberger и Scheiner. Руководство сравнительной физиологии домашних животных. 1930.

Инъекция мочи в крови. После действия исчезает. В неомыляемых аналогичным действием веществ кон (пчелы, пауки). При прибавлении наблюдается возбудительная, таким образом, фермы пр год и в фабрики развития яиц в и Для добычи пчел, но, применя вызвать искусствен Пересадка энд увеличения яйценоск инфекциям.

Из corpus luteum выделяющийся расслабляющий гормон, вызывающий появление силы препаратов и (задерживание) овуляции, изменение в развитии placentalis.

Релаксин измеренный в единицах — в единицах. Видимо, вещество разрушается пепсином, растворимым в воде, минает фолликулярные гормоны. Половые гормоны фекальные, мас спиртовым едким раствором получается 15 г сы тельна: 0,1—0,2 мг с 1 г масла⁴⁾.

При обработке пчел, керосина и т. были получены гормоны. Из 10 кг каменного образное вещество в позитивную реакцию каменноугольной смо

¹⁾ Poultry Science

²⁾ P. Marschal и факторы S, вызывающие биол. Ass. 19, 1

³⁾ Masumoto и др. 2, 155 (1932).

⁴⁾ H. Fevold, 251, 1932.

⁵⁾ B. Zondek. Schering —

Инъекция менформона влечет за собою понижение содержания кальция в крови. После ультрафильтрации плацентарной вытяжки гормональное действие исчезает.

В неомыляемой фракции многих жиров встречаются вещества, обладающие аналогичным действием половых гормонов (тококинины). Присутствие эстрогенных веществ констатировано у иглокожих *Aplysia*, *Cephalopoda*, *Arthropoda* (пчелы, пауки).

При прибавлении к корму птиц плаценты (последа) высших животных наблюдается возбуждение деятельности яичников и усиленная яйцекладка, которая, таким образом, становится независимой от сезона, что позволяет птицеводные фермы превратить в настоящие фабрики яиц, работающие круглый год и в фабрики птичьего мяса при надлежащей организации искусственного развития яиц в инкубаторах¹⁾.

Для добычи пера вовсе нет необходимости снимать его только с мертвой птицы, но, применяя препараты щитовидной железы или солей таллия можно вызвать искусственную линьку пера.

Пересадка эндокринных желез дает поразительные результаты в смысле увеличения яйценоскости, веса яиц и противодействия яичного белка микробным инфекциям.

Гормоны желтого тела.

Из corpus luteum свиньи были выделены три гормона: 1) *релаксин*, вызывающий расслабление тазовых связок у морской свинки, 2) *корпорин*, вызывающий появление пременструального эндометрия у обезьян, 3) *муцифицирующий* гормон, вызывающий ослизнение влагалищной мукозы у крыс. Критерием силы препаратов из corpus luteum, или test'ом может служить ингибция (задерживание) овуляции, и появление гистологических изменений в матке и вагине, изменение нормы течения беременности или эстрального цикла, образование placentomata, муцификация и т. п.²⁾.

Релаксин измеряется в единицах морской свинки, муцифицирующий гормон — в единицах крысиных, а корпорин в кроличьих. Релаксин является, по видимому, веществом полипептидного типа, муцифицирующий гормон не разрушается пепсином и трипсином, но формалин нарушает его действие; корпорин растворим в жирах и не стоек по отношению к щелочам, хотя напоминает фолликулярные гормоны³⁾.

Половые гормоны могут быть выделены также из фекалий. Высушенные фекальные массы исчерпываются эфиром; сырое масло обмывается спиртовым едким кали и неомыляемое извлекается эфиром. Из 5 кг фекалий получается 15 г сырого гормона. Сила его, однако, не особенно значительна: 0,1—0,2 мг составляет одну мышиную единицу (5000—10000 единиц на 1 г масла⁴⁾).

При обработке продуктов сухой перегонки битумов и угля, минеральных масел, керосина и т. д. по способам, применяемым при получении гормонов, были получены гормонально активные вещества⁵⁾.

Из 10 кг каменного угля было выделено нерастворимое в спирте смолообразное вещество в количестве 43 г, которое дает у кастрированных крыс позитивную реакцию Allen и Doisy. Аналогичное вещество добывается из каменноугольной смолы, нафталина и керосина.

¹⁾ Poultry Science, 14 (1933); Archiv für Geflügelkunde, 81, (1933).

²⁾ P. Marshall. Biochem. Journ. 26, 1364 (1932) Гонадотропные гормоны или факторы S, вызывающие разрыв фолликул и овуляцию. J. Orton. Journ. Mar. biol. Ass. 19, 1 (1933) Изменение пола у *Ostrea edulis*. B. Masumoto, M. Masumoto и M. Hibino. Journ. Scien. Hiroshima University, Ser. A. Vol. 2 № 2, 155 (1932).

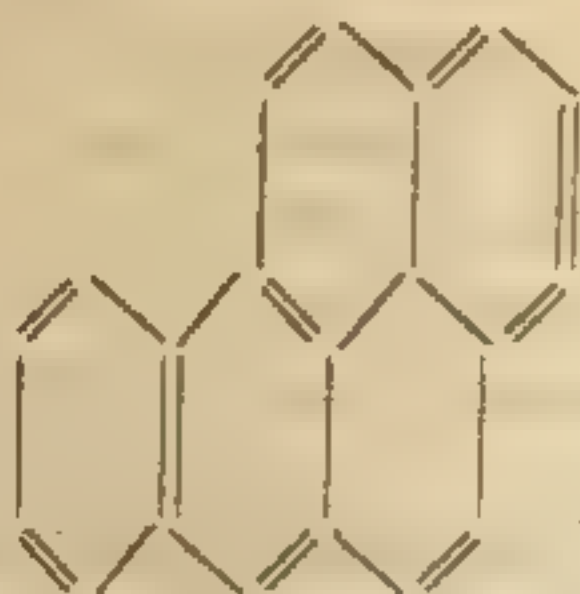
³⁾ H. Fevold, F. Hisaw, S. Leonard. Journ. Am. Chem. Soc. 54, 254. 1932.

⁴⁾ B. Zondek. Chem. Ztg. 1932, № 81; 802. Англ. патент 307844.

⁵⁾ Schering — Kahlbaum, франц. патент 710857.

Канцерогенные вещества.

Из каменноугольной смолы были выделены углеводороды, вызывающие развитие раковых опухолей. Это 1.2 и 4.5 бензопирен, перилен, 1.2-бензантрацен (I. Cook, C. Hewett и I. Nieger¹⁾).



Скелет 1.2-бензопирена.

Эти канцерогенные вещества обладают также эстрогенными свойствами. Doods и Cook²⁾ полагают, что возникновение злокачественных опухолей обусловлено извращением метаболизма, влекущим за собою возникновение ароматических углеводородов; эти последние могли образоваться путем дегидрогенизации холестерина. Организм способен дегидрировать полициклическое ядро стерола и превращать его в фолликулин и в эквиленин.

14. Лизатотерапия³⁾.

Для лечения эндокринных заболеваний Казаковым разработан новый метод терапии, так называемая лизатотерапия, предлагающая средства, направленные не к замещению недостающих продуктов, как это имеет место при гормональной терапии, а к восстановлению пораженных органов при помощи введения в организм гидролизатов белков из различных тканей. Гидролиз совершается при давлении в 6 атмосфер в присутствии кислот или щелочей. В Государственном институте обмена веществ и эндокринных расстройств применяется свыше 30 гидролизатных препаратов из разных органов и их частей. Эти препараты отличаются от гистоллизатных препаратов Тушнова.

В эндокринологии устанавливается точка зрения, согласно которой каждый орган вырабатывает не один, а множество гормонов. Например, в гипофизе Цондек насчитывает до 12 различных гормонов, почти по столько же находится их в щитовидной железе, ovarиях и других органах. Эндокринные процессы стоят в непосредственной связи с белковым обменом, а также с водообменом в организме. Тогда как Тушнов не отрицает

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1933, 395.

²⁾ Nature 131, 205 (1933).

³⁾ Труды Научно-исследовательского Института обмена веществ и эндокринных расстройств Наркомздрава РСФСР под редакцией И. Н. Казакова; выпуск 1. Теория и практика лизатотерапии по методу И. Н. Казакова. 1934. И. Н. Казаков. Клиническая медицина 12 № 3 (1934). О полилизатной терапии. М. П. Тушнов. Сборники трудов по изучению гистоллизатов. Вып. 1 (1931); вып. 3 (1933); вып. 4 (1934). Проблемы животноводства № 4 (1932); Клиническая медицина 11, № 11—12 (1933). С. М. Павленко. Там же 11, № 11—12 (1933) Механизм действия лизатов.

специфического
торов динамики
чение как высо
Казаков отн
к действию про
к аминокислота
Эндокринные
болизма воды

Водообмен ре

- 1) минеральн
- 2) белковым
- 3) равновесие
- 4) равновесие
- рола к жирным
- (Meyer и Schaeff
- 5) гидростати
- кардия, сопротив
- моторными влия

Гипертироиди

в крови (Parhon

На искусстве

выяснено, что пр

и размножения к

внутриклеточного

вает Тушнов²⁾

расщепления бел

производных. Ин

ными веществами

то стимулируют

При фермента

чены гистолизат

а также пептоны

клеточный обмен

рождение и ом

гистоллизатов обу

эндокринных фу

Гистоллизаты

лизат мышц пр

до 3—4 кг в тече

Тот же гистолиз

ренное развитие

вызывает у кур

дал у коз увели

¹⁾ M. Paget. I

125 (1934). Metabolism

²⁾ Ind. Chem. and

Soc. Chem.

половых гормонов.

специфического значения особого рода гормонов как регуляторов динамики обмена и приписывает одинаково важное значение как высоким, так и низшим фракциям белкового распада, Казаков относит гормональные действия исключительно к действию продуктов более глубокого расщепления белков, к аминокислотам и полипептидам.

Эндокринные поражения сопровождаются нарушениями метаболизма воды ¹⁾).

Водообмен регулируется следующими факторами:

- 1) минеральным равновесием (Widal и Blum),
- 2) белковым равновесием (Starling и Govaerts),
- 3) равновесием кислото-базическим,
- 4) равновесием липоцитическим или отношением холестерина к жирным кислотам, обуславливающим гидрофилию тканей (Meyer и Schaeffer),
- 5) гидростатическим давлением, регулируемым силой миокардия, сопротивлением артериальной стенки и нервными вазомоторными влияниями.

Гипертироидизация кроме того вызывает увеличение хлора крови (Parhon и Derevici).

На искусственно выращиваемых культурах тканей было выяснено, что продукты обмена являются возбудителями роста и размножения клеток; при большей концентрации, продукты внутриклеточного распада становятся ядами, или, как их называет Тушнов ²⁾, интерэкскретами. Они состоят из продуктов расщепления белков, из пептонов и аминокислот, пуринов и их производных. Интерэкскретные вещества вместе с эндокринными веществами служат регуляторами жизненных процессов, то стимулируя их, то угнетая.

При ферментативном расщеплении тканей могут быть получены гистолизаты, содержащие полипептиды и аминокислоты, а также пептоны; эти гистолизаты способны повышать внутриклеточный обмен, а при больших дозировках вызывают перерождение и омертвление клеток. Гормоноподобное действие гистолизатов обусловлено, повидимому, стимулированием ими эндокринных функций.

Гистолизаты находят себе практическое применение. Гистолизат мышц при откорме кур вызывал повышение веса до 3—4 кг в течение 2—3 недель (опыты Центросоюза и Обояни). Тот же гистолизат, примененный к цыплятам, вызывает их ускоренное развитие, скороспелость (Сырнев). Лизат из яичников вызывает у кур увеличение яйценоскости. Лизат из вымени дал у коз увеличение удоя на 80%.

¹⁾ M. Paget, L. Langeron и J. Ledieu. Bull. Soc. chim. biol. 16. 125 (1934). Métabolisme de l'eau et extraits endocriniens.

²⁾ Ind. Chem. and. Ind. 52, Trans. 209 (1933). Синтезы в области стеролов и половых гормонов. W. Schlenk, O. Bergmann и E. Bergmann. Journ. Soc. Chem.

Введение лизата телятам повышает устойчивость их по отношению к инфекционным заболеваниям.
Лизатные препараты Тушнова нашли себе применение при предупреждении и при лечении болезней у человека.

15. Ауксины.

В верхушечных частях проростков овса и маиса были обнаружены в ничтожно малых количествах ростопобудительные вещества кислотного характера (F. Kögl)¹⁾. Такие же ростопобудительные вещества или ауксины находятся в культурах плесневых грибов (N. Nielsen)²⁾ и бактерий, в дрожжах и *Bac. coli*, а также в моче человека. Для опознавания ауксинов применяется особый растительно-физиологический тест (опробованных единиц" (или авеновых единиц); это такое количество ауксина, которое при пробе West'a вызывает искривление проростков овса на 10°.

1 г ауксина получается: из 10 миллиардов головок маисовых проростков; с 3900 кв. м площади культуры *Rhizopus reflexus* (9400 литров); из 2500 литров культуры *Bac. coli*; из 30000 кл дрожжей или 1000 кг плазмолизата; из 500 литров мочи (F. Kögl, A. Haagen-Smit и H. Erxleben)³⁾.

В моче человека содержится около 2 мг ауксина в литре. Из концентрата мочи, содержащего 400 АЕ/мг (*Avena Einheit*) миллиграммов, можно путем последовательной обработки эфиром, лигроином, водным спиртом, бензолом, осаждением в виде свинцового соединения и высоковакуумной дистилляции получить в кристаллическом виде ауксин с точкой плавления 196° и ауксинлактон с точкой плавления 173°. Один грамм ауксина отвечает 50 миллиардам авеновых единиц, т. е. дает эффект искривления в 10° при дозировке в 1/50000000 миллиграмма $5 \cdot 10^{-10}$ г. Иногда получают активности ауксина до 90 миллиардов авеновых единиц на 1 грамм; дело в том, что ауксин способен легко инактивироваться под влиянием мало выясненных причин (свет, влажность, температура воздуха).

Химическое исследование ауксина привело к составу $C_{18}H_{32}O_5$. При действии метилалкогольного раствора HCl получается ауксинолактон $C_{18}H_{30}O_4$. Ауксин включает три спиртовых гидроксила, образующие три-динитробензоильный-эстер; в ауксине имеется одна неопредельная связь и углеродное кольцо.

Инаktivирование ауксина не сопровождается изменениями его состава, а обусловлено смещением неопредельной связи и стерическими перегруппировками.

Ауксин не тождествен с биосом, активатором роста дрожжей, а также не имеет отношения к фактору Z Эйлера, ибо он не влияет на спиртовое брожение, на метаморфоз головастиков, на рост молодых крыс.

¹⁾ Chem. Weekbl. 29, 250, 317 (1932).

²⁾ Biochem. Zeit. 237, 244 (1931).

³⁾ Zeit. physiol. Chem. 214, 241 (1933). 220, 137 (1933). Naturwissenschaften. 21, 17 (1933).

В одном ку
в 1 грамме эн
циномах 0,1 γ.
ном организм
вырабатывает
чение ауксина
зований у чел

16. Эргостерол

В дрожжевых
(*Ustilago*) наход
строения, но со
В дрожжах, кр
двумя Δ; он мо
чем эргостерол
жительную цве
следовательно,
от примесей др
ной кристаллиз
лении их бензоа
стеролов посред

Многочислен
на 3 класса:
I. Стероиды, о
Эргостеролы
и при каталитич
ный алкоголь, з
II. Стероиды, н
эргостерола. А
При нагревании

Обозначение
стеролов

Аскостерол
Фукостерол
Цимостерол
Эпистерол
Анастерол
Стерол 145°
Неостерол
Эргостерол
Гипостерол
Крипостерол

В одном куб. см крови содержится 1,03 γ ауксина, и 0,02 γ в 1 грамме эндокринных органов, в прямой кишке 0,1 γ , в карциномах 0,1 γ . Не выяснено, синтезируется ли ауксин в животном организме или попадает в него из растений или же он вырабатывается кишечной флорой; точно так же неясно значение ауксина при происхождении злокачественных новообразований у человека.

16. Эргостеролы и их превращение в витамин D (кальциферол).

В дрожжевых и плесневых грибах, а также в спорынье (*Ustilago*) находится стерол еще невыясненного более детально строения, но содержащий три Δ ; это так называемый *эргостерол*. В дрожжах, кроме того, встречается α -дигидроэргостерол с двумя Δ ; он может быть изолирован путем бромирования, причем эргостерол испытывает разрушение. Эргостерол дает положительную цветную реакцию с трихлороуксусной кислотой и, следовательно, содержит $\Delta^{1/2}$ или $\Delta^{1/18}$. Очистка эргостерола от примесей других зимостеролов достигается фракционированной кристаллизацией или дестилляцией при уменьшенном давлении их бензоатов, этил-карбонатов и т. д. и регенерацией стеролов посредством спиртового едкого кали.

Классификация эргостеролов.

Многочисленные изомеры эргостерола Windaus распределяет на 3 класса:

I. Стеролы, осаждаемые дигитонозидом.

Эргостеролы A, B, C, D, E и F. Они содержат 3 двойных связи и при каталитической гидрогенизации превращаются в предельный спирт, эргостанол.

II. Стеролы, не осаждаемые дигитонизидом или эпидериваты эргостерола. Алло- α -эргостанол и эпидигидроэргостерол. При нагревании с этилатом натрия они переходят в изомеры

ТАБЛИЦА 47.
Свойства дрожжевых стеролов.

Обозначение стеролов	Число двойных связей	Точка плавления	Вращение	Бензоаты	
				Точка плавления	Вращение
Аскостерол	1	141—142°	+45°	130—131°	+37
Фукостерол	1	161—163°	+42,6°	144—149°	+34,7
Цимостерол	2	108—110°	+47,3°	126—128°	+36,4
Эпистерол	2	135—136°	+6,2°	161—163°	+11,8
Анастерол	2	157—159°	—8,1°	180—182°	—13,8
Стерол 145°	2	144—146°	—33,8°	158—160°	—4,4
Неостерол	2	164—175°	—105,1°	173—175°	—50,6
Эргостерол	3	160—161°	—133°	168—170°	—71,5
Гипостерол	3	100—102°	+12,5°	119—121°	+19,1
Крипостерол	—	135—136°	+64°	185—186°	+68,8

ТАБЛИЦА 48.
Свойства изомеров эргостерола ¹⁾.

Обозначение эргостеролов	Точка правления	Вращение плоскости поляризац.	Спектр абсорбции $m\mu$	Антираки- ность	Осаждение ди- гитонином	Ацетиль- ные де- риваты		А в т о р ы
						т. пл.	Вра- щение	
Эргостерол А	160—161°	—117	270—281	+	+	172°	—87,4°	Wieland и Gough
" В	135—136°	—86,9	247	—	+	129°	—62,5°	Reindel, Walter и Rauch
" В	148°	—40,3	248	—	—	142°	—53,6°	Windaus, Dittmar, Murke и Stickdull
" В ²	126°	—88,4	248	—	—	100°	—80,4°	
" В ³	135°	—190	248	+	—	131°	—182°	
" С	139—140°	—35	280	—	+	172°	—	Windaus и Rygh
" D	167°	+17,8	240	—	+	—	+15,9°	Windaus
Эпиэргостерол D	204°	+30	—	—	—	—	—	Windaus
U-эргостатриенол	154°	+88	240	—	—	151°	+103°	Windaus
Эргостерол Е	125°	—22,9	—	—	+	120°	—38°	Heilbron, Johnston и Spring
Эргостерол Е	151°	—20	235—252	—	+	152°	—23,5°	Windaus, Anhangen, Berman и Butte
Супрастерол I	104°	—76	0	—	—	—	—	Windaus
Супрастерол II	110°	—	—	—	—	—	—	Windaus
Гипостерол	102°	+12,5	—	—	—	—	—	Wieland и Gough

1-го класса, т. е. в осаждаемые дигитонизидом стеролы. При гидрогенизации они дают эпиэргостанол.

III. Стеролы не осаждаемые дигитонозидом и не превращаемые в эргостеролы при нагревании с этилатом натрия.

U-эргостерол и U-эргостатриенол, супрастеролы.

Эти вещества возникают при облучении эргостеролов. Они содержат три двойных связи и при гидрогенизации дают эргостанол или эпиэргостанол. Характер изомеризации еще не выяснен, быть может это стерическая модификация или вариация структуры молекулярного скелета.

При действии хлорокиси фосфора на эргостерол получается углеводород эрготетраен C₂₈H₄₂ (O. Rygh).

Поведение эргостерола при гидрогенизации напоминает поведение абиетиновой кислоты (Ruzicka и Meyer)²⁾.

Резистентная двойная связь в этих случаях примыкает к четвертичному углероду, находящемуся в положении 9.

17. Облучение стеролов ³⁾.

Под влиянием облучения ультрафиолетовым светом холестерол сначала превращается в эргостерол, при чем фотодинамическое изменение строения стерола состоит, повидимому, в появлении новых, а также в перегруппировке наличных Δ.

¹⁾ L. Dejust и D. van Stolk. Bull. chim. biol. 14, 369 (1932). Revue.
²⁾ Helv. chem. Acta. 5, 315 (1922). Heilbron и Sexton. Journ. chem. Soc. London. (1929), 921.
³⁾ Proc. Roy. Soc. London B 108. № 759 (1931); 110, № 764; Zeit. physiol. Chem, 204 123 (1932).

Эргостерол, имею-
вращающим.
В облученном эрг-
роксила, обнаруживаем
уретана при взаимодей-
зей при облучении эр-
леновым или цитрак-
зойной кислоты, по п-
эргостерола и превр-
кулярная перегруппи-

Эргостерол, по
свойства витамин
(ртутная лампа К
Таким образом В
лучили кристалл
После облуче-
рол и дигидро-эр-
рола и, между н.
Кальциферол В
влиять на кальци-
ных эпифизов, а
(Dodds).

При передоз-
зуется ряд неак-
Промежуточным
являются люми-

Через посред-
эргостерола из
близкую характ

Хар

Наименова
обл

Эргостерол . . .
Люмистерол . . .
Тахистерол . . .
Кальциферол (вит . . .
Витамин D₁ . . .
Супрастерол I . . .
II . . .
Пирокальциферол

¹⁾ A. Windaus.
Soc. London, Ser.
G. Tanret. De
biol. 15, 1347 (1932).
259 (1932). Chua
haus. Deut. Med

Эргостерол, имеющий левое вращение, после облучения становится правовращающим.

В облученном эргостероле, как и в необлученном, находится спиртовый гидроксил, обнаруживаемый реакцией Церевитинова и посредством образования уретана при взаимодействии с фенилизотиоцианатом. Число непредельных связей при облучении эргостерола не изменяется, судя по реакции Diehl'я с маленновым или цитраконовым ангидридом, а также судя по действию пербензойной кислоты, по присоединении трех молекул кислорода. При облучении эргостерола и превращении его в витамин D происходит какая-то внутримолекулярная перегруппировка (Windaus)

Эргостерол, полученный в кристаллическом виде, приобретает свойства витамина D после облучения ультрафиолетовым светом (ртутная лампа Kromayer'a) (Rosenheim, Webster, Windaus, Hess). Таким образом Bourdillon в Лондоне и Windaus в Геттингене получили кристаллический витамин D₂ или неокальциферол.

После облучения удаляют посредством дигитонина эргостерол и дигидро-эргостерол и получают смесь изомеров эргостерола и, между ними, кальциферол или витамин D₂ и витамин D₁. Кальциферол Burdillon'a обладает специфическим свойством влиять на кальцификацию (известкование) хрящевой ткани костных эпифизов, а кроме того, ему присуще эстрогенное действие (Dodds).

При передозировке времени облучения эргостерола образуется ряд неактивных, но ядовитых продуктов изомеризации. Промежуточными стадиями между эргостеролом и витамином D₂ являются люмистерол и тахистерол.

Через посредство алофановых эфиров из сырого облученного эргостерола изолируются супрастеролы. Таблица 49 дает более близкую характеристику продуктов облучения или провитаминов.

ТАБЛИЦА 49.

Характеристика провитаминов D по Windaus'y.¹⁾

Наименование продуктов облучения	Вращение $[\alpha]_D$	Антирахит-ность	Токсич-ность
Эргостерол	- 127°	0	0
Люмистерол	+ 191°	0	+
Тахистерол	- 86.3°	0	+
Кальциферол (витамин D ₂)	+ 102.5°	+	+
Витамин D ₁	+ 140.5°	+	+
Супрастерол I	- 96°	0	+
Супрастерол II	+ 52.9°	0	+
Пирокальциферол	+ 502°	0	

¹⁾ A. Windaus. Zeit. physiol. Chem. **203**, 70 (1931); F. Askew. Proc. Roy. Soc. London, Ser. B. **109**, 488 (1932). Callow. Biochem. Journ. **25**, 79, 87. (1931). G. Tanret. De l'ergostérol irradié à la vitamine D cristallisée. Bull. Soc. chim. biol. **15**, 1347 (1933). A. Windaus, Dithmar и Fernholz. Lieb. Ann **493**, 259 (1932). Chuang. Lieb. Ann **500**, 270 (1933). A. Windaus и A. Lüringhaus. Deut. Med. Wochenschr. **58**, 1669 (1933).

АКТИВНОСТЬ ВИТАМИНА D.

Сила активности витамина D₁ равна 1 г на 50 миллионов крыс. Winthaus получил витаминный препарат, обладающий ак-
тивностью при дозе в 0,015 г. Международный стандарт ак-

Windaus получил витаминный препарат, обладающий активностью при дозе в 0,015 γ. Международный стандарт для активной мины D установлен в 0,1 γ (van Harreveld). Степень экспериментального рахита определяется:

1. Путем рентгено-диагностики по шкале Ра

1. Путем рентгено-диагностики по шкале Bourdillon и Bruce, отражающей картину проксимальных концов голени у крыс при авитаминозной диете Steenbosk'a с прибавкой определенных доз антирахитного препарата. Таким образом можно произвести оценку степени антирахитности препарата или его биологическое титрование.

2. Кроме рентгенодиагностики критерием оценки может служить гистологическая картина разрезов проксимальных концов голени.

3. Цветная реакция Rosenheim'a на эргостерол должна отсутствовать.

4. Активность хлороформных растворов препаратов в поле-
риметре.

В случае облучения сырого эргостерола в сильно разбавленных растворах (1 мг/100 куб. см) можно даже в присутствии кислорода воздуха получить антирахитные препараты силой в 0,1 γ, хорошо сохраняемые в подсолнечном масле (В. Оппель), т. е. не уступающие вигантолю (0,4 γ) и другим коммерческим препаратам ¹⁾.

Гипервитаминоз D.

Наибольшая антирахитная активность достигается при кратковременном облучении холестерина или эргостерола, а именно от получаса и не более 4 часов. Минимальная потребность в витамине D для крыс (согласно Coward'y), составляет 0,000052 мг в день или 0,52 γ. Достаточно подвергнуть холестерол монохроматическому облучению волной в 265 m μ в течение 22,5 секунд, чтобы получить дозу витамина D, достаточную на 10 дней жизни. Количество поглощенной энергии при этом составляет 234 эрга, что соответствует $3,2 \cdot 10^{13}$ квантам или $3,2 \cdot 10^{13}$ молекулам витамина D²).

Если облучение передозировано, то возникает гипервитасти-
рол, обладающий уже токсическими свойствами. Гипервитами-
ноз D характеризуется следующими симптомами: 1) увеличен-
ным выделением кальция почками, вследствие повышения каль-
циевого уровня крови; 2) аномалией в строении костей, а именно
стимулированием роста губчатых костей и резорбированием
плотных костей при явлении общей гиперкальцификации, 3) ги-
перфосфатемией, обусловленной гиперкальциемией.

Очищенный эргостерол не обнаруживает физиологического действия, он отличается большим левым вращением равным -126° .

2) Fosbinder. Док. Фармац. Промышленности, № 4 и № 5, 1933 г.

2) Fosbinder, Danielis, Steenbock. Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 923, (1928); A. Windaus, K. Dithmar и E. Fernholz. Lieb. Ann. 493, 259, (1932); I. Bernal. Nature 129, 277. (1932).

По растворении
вым светом в 1
После 6-часово
а после 20-час
ность 45-минут
ветствует дозе
день; при 6-час
на 15-й день, п
риях вместо нор
даже 7,7%; в по
(вместо нуля п
почти не токсич
Холестерол в с
облучении ульт
гипервитастерол
Препараты эр
антирахитных, е
При нагреван
спиртом исчезае
без изменения.
токсичные преп
А. Windaus и
токсическое нача
из ацетоновых р
между бензином
нового ангидри
Эфиры эргос
оксалат и др.)
приобретают ан
они становятся

Новый изомер
с эргостеролом F
последующем гидр
в спирте.

Титрование с б
вращение минус 18
Эргостерол F од
новым ангидридом
обратно.

Эргостеролы А.

Отложение фактора, контро в крови. Этот ф ствах и называе отсуствии этог фикация (извест

1) S. Lars Spri
havn 1933 Oömen ka
2) Compt. rend.

По растворении эргостерола в эфире и облучения ультрафиолетовым светом в течение 45 минут до 30% эргостерола изменяется. После 6-часового облучения эргостерол имеет вращение -15° , а после 20-часового облучения он вращает вправо. Токсичность 45-минутно-облученного эргостерола для кролика соответствует дозе в 40 мг в сутки и вызывает смерть на 176-ой день; при 6-часовом облучении препарат вызывает смерть уже на 15-й день, при этом содержание кальция в аорте и артериях вместо нормальной величины в 0,1% достигает 4,8% и даже 7,7%; в почках количество кальция нарастает до 5,82% (вместо нуля при норме)¹⁾. Эти же самые препараты однако почти не токсичны для мышей и свинок (Simonnet и Tapret)²⁾. Холестерол в отличие от эргостерола при продолжительном облучении ультрафиолетовым светом не дает подобного рода гипервитастеролотоксинов.

Препараты эргостерола после облучения приобретают, кроме антирахитных, еще токсические свойства.

При нагревании до 180° или при гидрировании с натрием в спиртом исчезает антирахитное действие, а токсичность остается без изменения. До сих пор не удается приготовить вполне нетоксичные препараты витамина D.

A. Windaus и E. Auhagen пытались разделить антирахитное и токсическое начала посредством фракционирования осаждения из ацетоновых растворов при -80° , или посредством расслоения между бензином и метиловым спиртом или посредством малеинового ангидрида и т. д.

Эфиры эргостерола (фенилуретан, нафтилуретан, аллофанат, оксалат и др.) при облучении испытывают изменения, но не приобретают антирахитного действия, однако после обмывания они становятся высоко антирахитноактивными.

Новый изомер эргостерола — эргостерол G обнаружен Nakamiya, вместе с эргостеролом F при дегидрировании эргостерола с ацетатом ртути и при последующем гидрировании дегидроэргостерола с металлическим натрием в спирте.

Титрование с бензоперкислотой указывает наличие 3 Δ; фенилуретан имеет вращение минус $18,4^\circ$.

Эргостерол F однороден, ибо его ацетильное производное реагирует с малеиновым ангидридом в ксилоловом растворе на 37%, а 63% может быть получено обратно.

Эргостеролы A, B₁, B₂ и D превращаются в эргостерол B₃.

18. Витамины и витастеролы.

Отложение солей кальция в растущих костях зависит от фактора, контролирующего содержание кальция и фосфора в крови. Этот фактор находится в натуральных пищевых веществах и называется антирахитным или костным витамином. При отсутствии этого вещества наблюдается несовершенная кальцификация (известкование) хрящевой ткани у юных животных.

¹⁾ S. Lars Spildo. Kalkag Fosforsyreomsaetung hos ungevoksende. Kjøbenhavn 1933. Обмен кальция и фосфора у молодых растущих подсвинков.

²⁾ Compt. rend. Ac. Scienc. Paris. 190, 404 (1930).

Allen и Nelson еще в 1910 г. констатировали, что ничтожнейшие следы какого-то органического вещества, находящегося в морской воде, необходимы для роста чистых культур морских диатомовых водорослей.

Bottomley указал, что присутствие каких-то веществ в торфе, названных им ауксимонами, даже в самых ничтожных дозах, стимулирует (побуждает) рост зеленых растений.

Vildiers (1901) показал, что рост чистых культур дрожжей на синтетических средах обусловлен наличием в дрожжах какого-то вещества, названного биосом, которое является необходимым фактором роста.

Saccharomyces cerevisiae может расти на синтетических средах, содержащих минеральные соли и метозу (акрозу), что указывает на способность дрожжей синтезировать нужный им биос, витамин роста, или витамин В (Fulmer, Nelson и White).

Некоторые protozoa в течение многих генераций способны развиваться на искусственных средах, лишенных витаминов.

Colpidium colpola может черпать свое углеродное и азотное питание исключительно из глицерофосфата аммония.

T. Robertson ¹⁾ на основании своих наблюдений, над прото-зоом *Enchelys* высказал воззрение об авто-или аллело-каталитической природе клеточного роста.

Ничтожнейшие следы яблочной кислоты заставляют личинок *Toredo* (буравящего дерева) направляться к дереву, которое станет обиталищем зрелого организма (Harrington).

Неуловимые следы какого-то неизвестного вещества, продуцируемого лейкоцитами, растущими в чистых культурах, являются необходимыми для роста фибропластов (Carrel).

Плодовая муха *Drosophila* развивается только в присутствии особого вещества витамина В, который необходим для развития и роста личинок, другие витамины высших животных для нее не нужны (Loeb и Northrop, Harden и Bacot).

Для головастика и лягушки абсолютно необходим витамин В, но не нужен витамин С (антицинготный).

Рыбы нуждаются в витаминах А и В, точно так же, как и птицы, тогда как витамин С для них не нужен.

С прогрессом эволюции животное делается все более зависимым от некоторых веществ, синтезируемых растениями.

Подобно алкалоидам и гормонам витамины встречаются в организме в чрезвычайно малых концентрациях и являются весьма активными органическими веществами, направляющими известное течение биохимических процессов, функционирующих, стало быть, как каталитические регуляторы. Тогда как витамины представляют собою азотистые органические комплексы, близко напоминающие алкалоиды, витастеролы являются безазотистыми веществами, дериватами стеролов и напоминают отчасти, по своему химическому характеру, некоторые гормоны.

¹⁾ T. H. Robertson. The Chemical Basis of Growth and Senescence. London, 1923.

Впервые Funk сделал
ского витамина из шелухи
тельных осадений в
мной кислотой, спирт
нокислым серебром и
ства, которые представ
с холином, аденином, и
параты Суцуки, Шима
собой никотиновую ки
и Танака выделили из
обладающее антиневр
гидроксипиримидины
свойства (Williams). До
антиневртическое нач

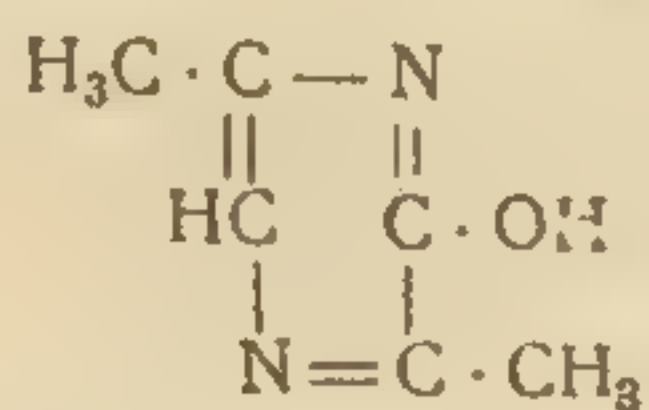
Оно не разрушает
ногрупп. Как показал
полиневриты у птиц.

Давно было замеч
ний оказывают влиян
зеленые листья это
листья заключают ка
тор роста. Такими
рые способны в орг
приятствующее рост
быка обусловлено н
этого принят на Ло
витаминов, как инт
или 0,002 мг чистого
той суточной дозой
гих каротиноидов
в животном органи
в плаценте челове

Из каротиноидов

¹⁾ Рисовые отруби
витамин А, защищающ
Рисовые отруби богат
приятный вкус. Разло
Нагревание до 105° в
отрубям сохранены
ства, богатые витами
²⁾ Sator Ohda
3774 (1934) H. Oicot
³⁾ L. Zechmeis
31 Сали...

Впервые Funk сделал попытку изолирования антиневритического витамина из шелухи риса¹⁾; он получил путем последовательных осадений вытяжек из шелухи риса фосфовольфрамовой кислотой, спиртовым раствором сулемы, наконец, азотнокислым серебром и баритом — два кристаллических вещества, которые представляют собою смесь никотиновой кислоты, холина, аденина, гуанина и бетаина. Точно так же препараты Суцуки, Шимауры и Одаке²⁾ (оризенин) представляли собою никотиновую кислоту, содержащую бетаин. Гофмейстер и Танака выделили из шелухи риса пиридиновое производное, обладающее антиневритическим действием. Синтетические гидроксипиримидины обнаруживают также антиневритические свойства (Williams). Donath из 100 кг рисовых отрубей выделил антиневритическое начало в виде диметилгидроксипиримидина:



Оно не разрушается азотной кислотой и не заключает аминогрупп. Как показал Eijkman, оно предупреждает и излечивает полиневриты у птиц.

Давно было замечено, что желтые листья некоторых растений оказывают влияние на рост молодых животных, тогда как зеленые листья этого действия не обнаруживают. Желтые листья заключают какие-то вещества, действующие как фактор роста. Такими веществами являются каротиноиды, которые способны в организме превращаться в витамин А. Благоприятствующее росту животных влияние кровяной сыворотки быка обусловлено наличием в ней каротина. Каротин в виду этого принят на Лондонской конференции по стандартизации витаминов, как интернациональный эталон для витамина А; 2 γ или 0,002 мг чистого каротина, полученного Karrer'ом, является той суточной дозой, которая обеспечивает рост крыс. Из других каротиноидов известен зеаксантин, открытый Karrer'ом в животном организме он найден в печени быка и курицы и в плаценте человека вместе с ксантофиллом.

19. Каротиноиды³⁾.

Из каротиноидов в настоящее время известны:

¹⁾ Рисовые отруби содержат витамин В₁, предохраняющий от берибери, витамин А, защищающий от глазных заболеваний, и витамин Е от стерильности. Рисовые отруби богаты маслом, которое легко прогорькает, сообщая им неприятный вкус. Разложение масла обусловлено липолитическими ферментами. Нагревание до 105° в течение 3 часов уничтожает ферменты и сообщает рисовым отрубям сохранность и дает возможность использования их как пищевые средства, богатые витаминами.

²⁾ Sator Ohdake. Proc. Imp. Acad. Tokyo 10, 95 (1934); Chem. Abt. ct. 28, 3774 (1934) H. Olcott и Mat. H. Journ. Biol. Chem. 104, 423 (1934) (витамин Е).

³⁾ L. Zechmeister. Carotinolide. 1934.

1. Каротин α с несимметричным строением. 2. Каротин β с симметричным строением. 3. Ликопин. 4. Ксантофилл. 5. Зеаксантин. 6. Биксин.

Каротин α и каротин β различаются между собою следующими показателями:

	Точка плавления	Спектр поглощения в растворе сероуглерода. Длина волны	Вращение плоскости поляризации
Каротин α	174 — 175°	511; 478 μ	+ 330°
„ β	181 — 183°	521; 485 μ	0

В кортикальном слое надпочечников быка найдено такое же содержание каротина β , как в моркови, а именно, 0,042 г на 1 кг; из 60 г кортикальной части надпочечников было добыто 0,006 г каротина β ; а из 30 кг надпочечников быка получено 0,3 г каротина β (O. Bailly и R. Netter). Кроме того в надпочечниках Rivoire нашел особый кортико-супраренальный гормон, являющийся фактором роста и фактором защиты от инфекций. Надпочечники богаты глутатионом. В кортикальном слое происходит превращение провитамина А, каковым является каротин β , в витамин А. Витамин А концентрируется в печени. Витамин А есть продукт расщепления каротина, он составляет половину каротина, содержащую кроме того одну гидроксильную группу.

Каротины и витамин А суть катализаторы окислительных процессов, фиксируя кислород при посредстве многочисленных неопредельных связей. Но кроме того каротин имеет отношение к функциям половых органов. Он был найден в пыльце *Verbascum thapsiforme*, в пыльце дикого нарцисса и тюльпана, в спорах урединой и т. д. Дрожжи лишены каротина, но в них заключаются другие активаторы роста, и именно биос, в составе которого найден таллий и фактор Z, стимулирующий ферментацию (H. Euler) ¹⁾. Тогда как печень трески бедна витамином А, печень птиц и морских рыб весьма обогащена этим витамином.

Печень *Rhombus maximus*, *Solea solea*, *Hippoglossus hippoglossus*, *Stereolepis ishinagi* и 300 и даже 1000 раз богаче витамином А, чем печеночное тресковое масло (cod liver oil или сокращенно C. L. O., служащее единицей цветности при колориметрическом или тиктометрическом определении содержания витамина А при помощи реакции Carr'a и Price'a с $SbCl_3$ в присутствии пирокатехина (E. Rosenthal) ²⁾).

Тиоксин является антагонистом каротина и витамина А, так что при гиперфункции щитовидной железы, вызывающей Базедову болезнь, возможно гормональное ее лечение при помощи инъекции каротина. Гемин вызывает деструктивную оксидацию каротина. При недостаточности витамина А в организме наблю-

¹⁾ Bull. Soc. Chem. biol. 14, 838 (1932), № 6. Conférence.
²⁾ Biochem. Zeit. 266, 119 (1933).

дается расстройство зрения. Витамин А вызывает средство нервной системы. Сухость роговицы, ведущая к изъязвлению, названо ксерофтальмией. Этого масла, содержащего

20. Каротин

Физиологическим витамином А, обладает не только венов, так называемых каротиноидов, но и в медуллярном каротинном и липохромной связи. Кормление в печени витамин поглощает кислород при скормливании крысы он дает такой же эффект, как и витамин А (в области 425 μ); в растворе хлороформа в области 610—630 μ).

Содержание витамина А довольно значительное. Витамин А отсутствует в жире.

В печеночном масле в печеночном масле.

Изолирование витамина масла, удаление (дигитонином) и перенос трескового жира из них 370 г прихвачено было перегнано 7 и дававшего реакцию: 184—190°; 190—200° в количестве примешаны, сквалены и фитол. Витамин А.

Каротин, по своему строению, состоит из смеси α и β каротинов и четырех изо-

¹⁾ Journ. Soc. Chem. rend. Ac. Sciences. Paris.
²⁾ Helvetica chem. Acta 31*

дается расстройство деятельности слезной железы. Повидимому, витамин А вызывает специфическое возбуждение ее через посредство нервной системы. Отсутствие слезоотделения причиняет сухость роговицы, засорение глаз и развитие на его поверхности бактерий; появляется воспалительный процесс, приводящий к изъязвлению роговицы и к слепоте. Это страдание названо ксерофтальмией и является авитаминозом. Дача сливочного масла, содержащего витамин А, ведет к быстрому исцелению.

20. Каротин и его отношение к витамину А.

Физиологическими свойствами, близко напоминающими витамин А, обладает непредельный углеводород из группы фульвенов, так называемый каротин $C_{40}H_{56}$, сопровождающий хлорофиллы в листьях растений. Каротин обнаружен в кортикальном и в медуллярном слое надпочечников. Между витамином А, каротином и липохромами существует какая-то химикогенетическая связь. Кормление животных каротином вызывает накопление в печени витамина А. Каротин отличается способностью поглощать кислород в количестве 40% от своего веса. При скормливаниях крысам он в печени превращается в витамин А; он дает такой же спектр поглощения, как витамин А, выделенный из неомыляемой фракции печеночного масла трески (а именно, в области 425 μ); он показывает синее окрашивание с $SbCl_3$ в растворе хлороформа и полосу адсорбции синего раствора в области 610—630 μ , подобно витамину А.

Содержание витамина А в животных жирах может быть довольно значительным, тогда как в растительных жирах витамин А отсутствует или находится в связанной форме, нерастворимой в жирах.

В печеночном масле овцы витамина А гораздо больше, чем в печеночном масле трески, и еще больше его в печени птиц.

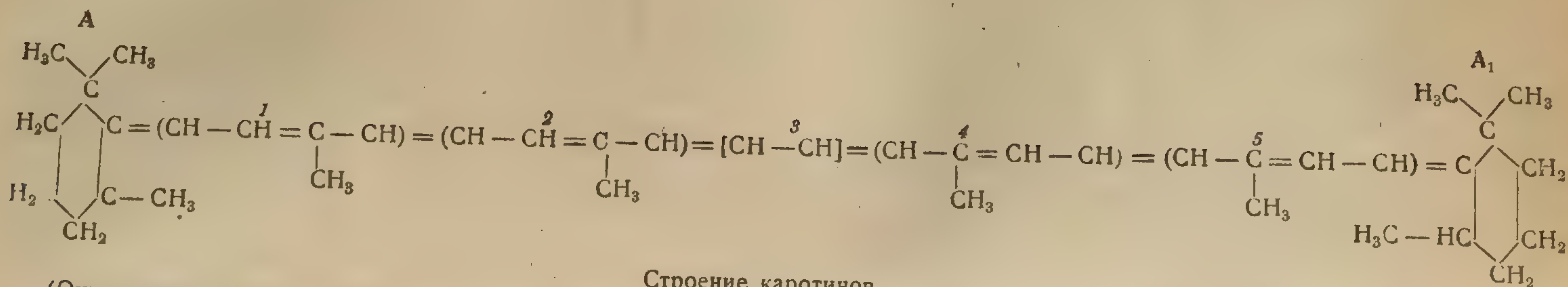
Изолирование витамина А происходит посредством обмыливания масла, удаления холестерина из неомыляемого остатка (дигитонином) и перегонки в вакууме. Drummond¹⁾ из 125 галлонов трескового жира (662,5 литров) получил 750 г неомыляемых, из них 370 г приходилось на холестерол; при 175—184° и 3 мм было перегнано 7 г вещества, имевшего терпеноподобный запах и дававшего реакцию с $AsCl_3$ или $SbCl_3$. Выше кипящие фракции: 184—190°, 190—220°, 220—270° дали выходы аналогичных продуктов в количестве 6,36 и 27,5 г. К последней фракции были примешаны сквален, жирные и восковые спирты, углеводороды и фитол. Бромирование и гидрирование разрушает витамин А.

Каротин, по исследованиям Р. Кетгера и его сотрудников²⁾, состоит из смеси изомеров α и β каротина, имеющих следующее строение:

α и β каротины, представляя собою алифатическое сцепление четырех изопреновых комплексов с двумя гексагидрированными

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. № 8 (1932). O. Bailly и R. Netter, Compt. rend. Ac. Sciences. Paris. 193 961 (1931).

²⁾ Helvetica chem. Acta. 14, 614 (1931) J. Smith. Journ. biol. Chem. 90 597 (1931).



Строение каротинов.

(Они состоят из двух гидроароматических колец А и А₁, связанных полиеновой цепью, которая складывается из 5 звеньев; четыре изопреновые звена 1, 2, 4 и 5 заключают по 5 углеродов (из них один в метильном остатке), а звено 3 центральное заключает 2 углерода. Звенья 1, 2, 4 и 5 содержат одну непредельную связь, все звенья связаны между собою непредельными связями. Каротин имеет, таким образом, 10 Δ, 4 CH₃ в цепи и 6 CH₃ в составе колец А и А₁).

Ростовозбу

центрирован в

масла. Изолиро

Накатиуа, Канс

стерола из спи

и затем по уда

чений петролей

твора и дестил

С другой стор

выделили фра

стоящую из

и непредельно

Витамин А

представляющ

относятся так

¹⁾ Journ. biol.

²⁾ Le carotène

³⁾ G. B. V. Baige

⁴⁾ P. R. K. K. K.

25 Jahre des Vite

Carotinsch. Deutsc

ными бензольны

(H₂C=CH-CH=CH-

H₃C-CH=CH-

Верхняя част

формулы

ловой фарнезоль,

лет фарнезоль,

НОСН₂-CH=

Из каротиноидс

Ликопин имеет от

в двух модификаци

положений двойны

При кормлении

А сильно увеличив

А, чем другие тка

совершается в пече

быть изолирована

цене каротина в

Строение лико

фитол, входящ

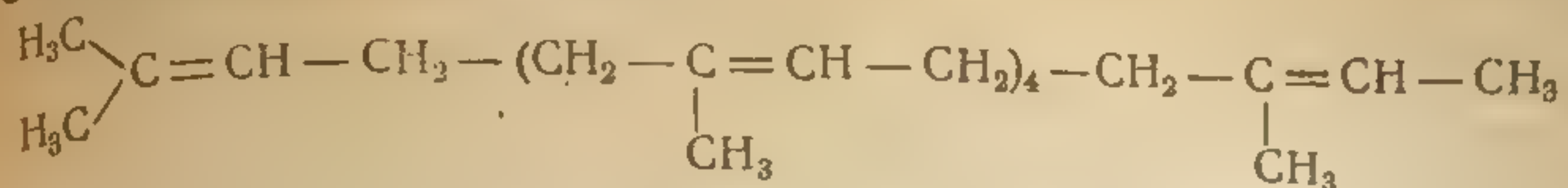
тину и ликопину.

Сырой карот

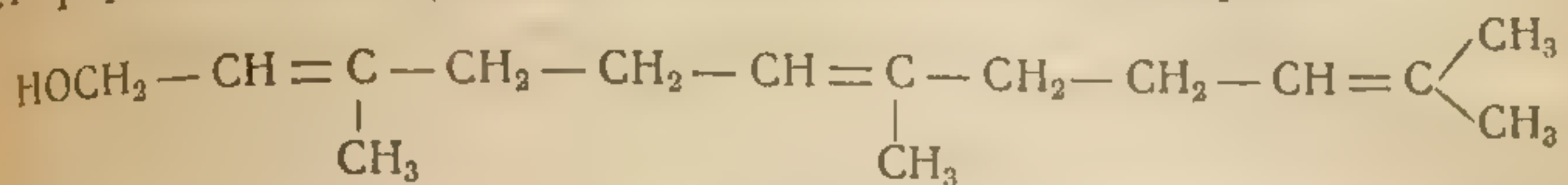
и фактор анти

недостаточност

ными бензольными ядрами, напоминают строение сквалена $C_{30}H_{50}$ (Heilbronn, Owens, Simpson¹⁾)



Верхняя часть развернутого углеродного скелета холестероловой формулы Wieland'a близко напоминает углеродный скелет фарнезоля, состоящего из трех частиц изопрена:



Из каротиноидов выделены кроме каротина ликопин, имеющий состав $C_{40}H_{56}$. Ликопин имеет открытую цепь с 13 двойными связями. Каротин встречается в двух модификациях β и α ; первая активнее. Изомерия зависит от различных положений двойных связей; изомеры α и β отличаются по спектрам поглощения.

При кормлении крыс каротином содержание в печеночном масле витамина А сильно увеличивается. Moore показал, что печень содержит больше витамина А, чем другие ткани: он предполагает, что превращение каротина в витамин А совершается в печени под влиянием особого энзима каротиназы, которая может быть изолирована посредством водного извлечения и вызывает *in vitro* превращение каротина в витамин А (H. Olcott и D. Mc. Cann²⁾).

Строение ликопина напоминает сквален.

Фитол, входящий в состав хлорофилла, по своему строению близок к каротину и ликопину.

Сырой каротин в растениях представляет собою фактор роста и фактор антиинфекции; он излечивает нарушения вызываемые недостаточностью витамина А (Javillier)³⁾.

21. Витамин А.

Ростовозбуждающий витамин А, растворимый в жирах, сконцентрирован в неомыляемой фракции трескового печеночного масла. Изолирование его удалось японским ученым (Takahashi, Nakamiya, Kanakomi, Kitasato) посредством вымораживания холестерина из спиртового раствора неомыляемых веществ масла, и затем по удалении остатка холестерина дигитонином, извлечении петролейным эфиром из 90% метилово-алкогольного раствора и дестилляции при 0,02 мм получен *витастерол* $C_{27}H_{44}O_2$. С другой стороны, Chanon и Coward из того же материала выделили фракцию, кипящую при 180°—200° при 3 мм и состоящую из смеси неопредельного углеводорода спинацена и неопредельного алкоголя $C_{20}H_{39}OH$ ⁴⁾.

Витамин А принадлежит к типу каротеноидных веществ, представляющих собой полиеновые углеводороды, к которым относятся также каротин, ликопин, ксантофил, фузалин и другие

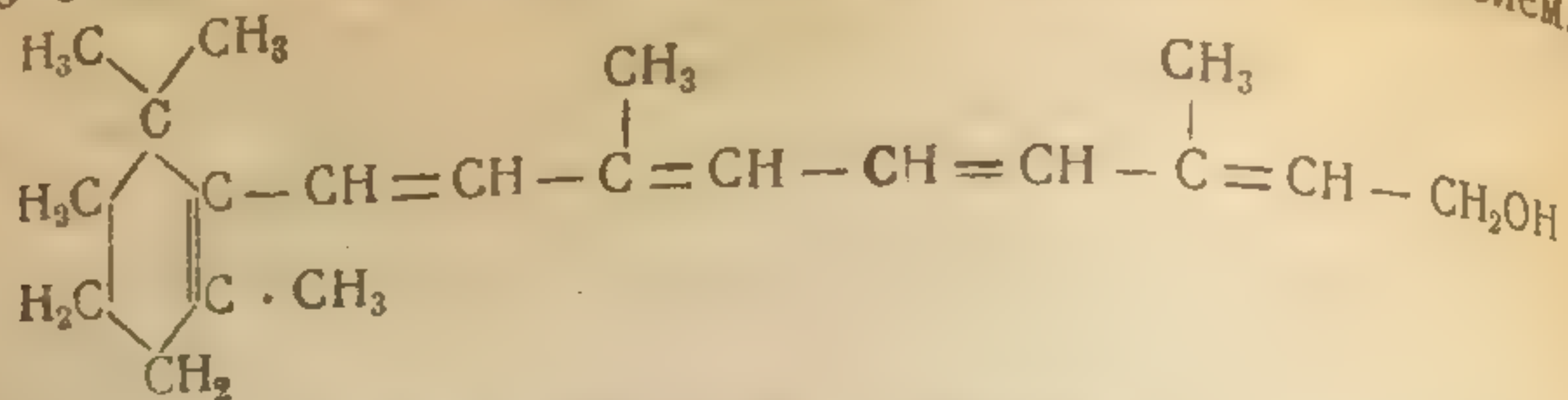
¹⁾ Journ. biol. chem. 96, 185 (1931).

²⁾ Le carotène et la croissance des animaux. Bull. Soc. chem. France. 47—48, 489 (1930) Conférence.

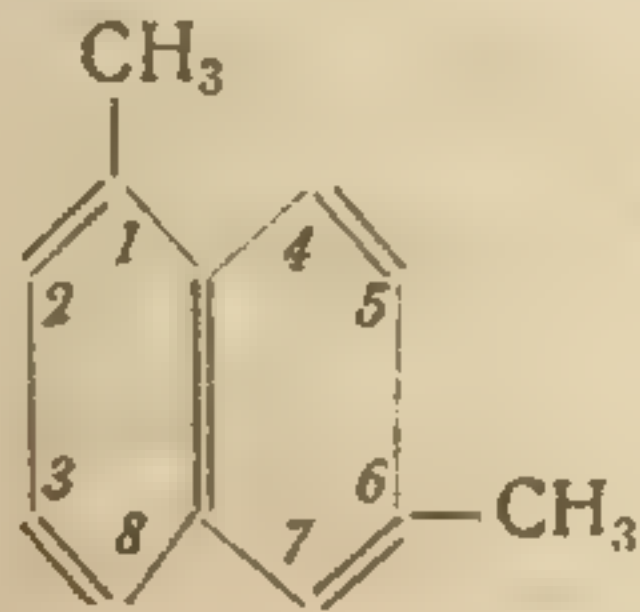
³⁾ G. Barger. Some Applications of Organic Chemistry to Biology and Medicine. 1930.

⁴⁾ P. Karrer и A. Helfenstein. Plant Pigments. An. Rev. Biochem. II 397. L. S. Palmer. Carotinoids and Related Pigments. 1932. P. Karrer и G. Werli. 25 Jahre des Vitamin A. Forschung Abhandlungen der Kaiserlich. Leopoldisch-Carolinisch-Deutschen Akademie der Naturforscher. Neue Folge 2, H. 2/3 (1933).

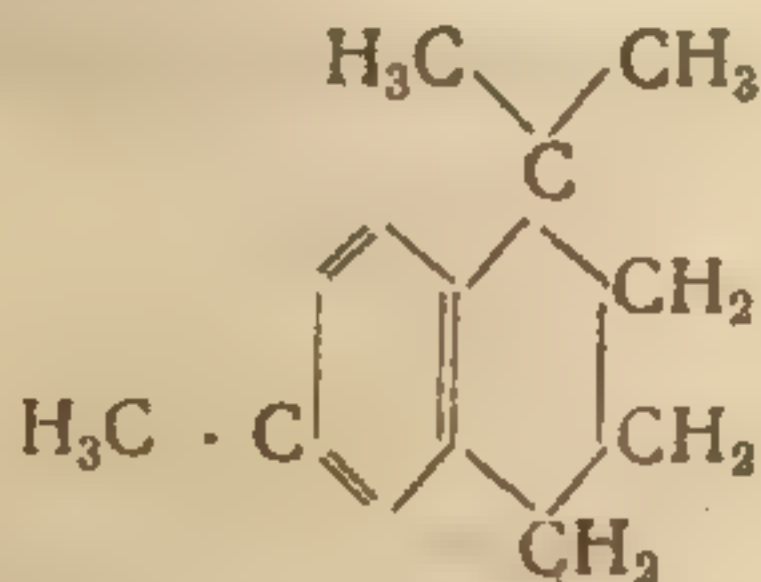
растительные пигменты. По своему строению витамин А ближе всего стоит к каротину и является полиеновым алкоголем.



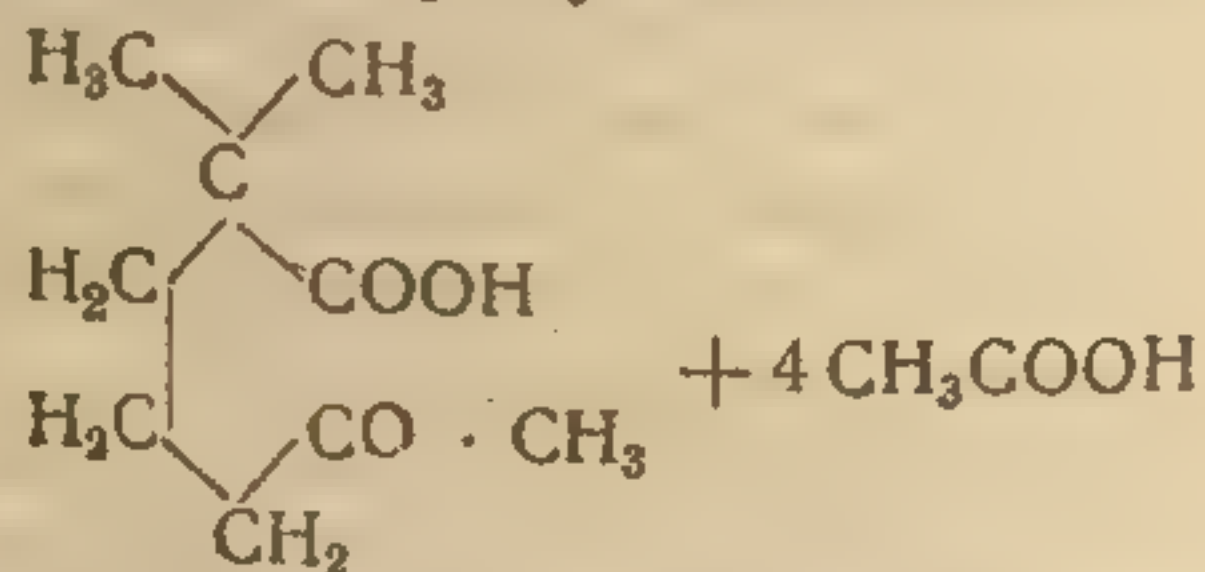
При дестилляции концентрата витамина А с селеном получается 1,6 диметилнафталин. Ионон при дестилляции с серой дает тоже соединение ¹⁾.



Ионон образуется из витамина А ²⁾. Согласно Barbier и Bouveault ионон имеет следующее строение:



При действии озона на каротин β или на витамин А образуется героновая кислота и уксусная кислота.

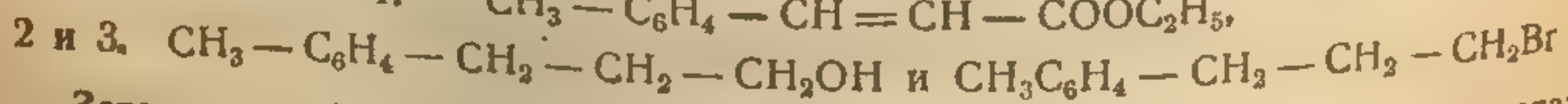
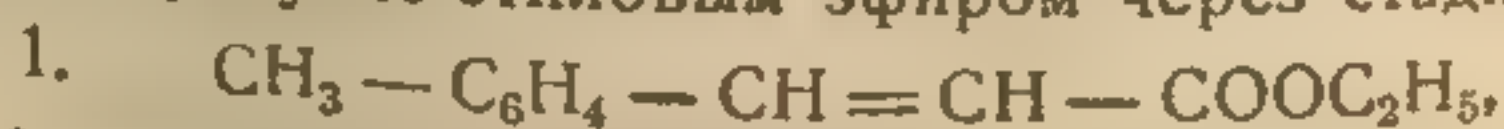


Витамин А обладает разносторонними действиями: 1) он оказывает влияние на рост; 2) определяет иммунитет против инфекций и токсинов (змеиного яда).

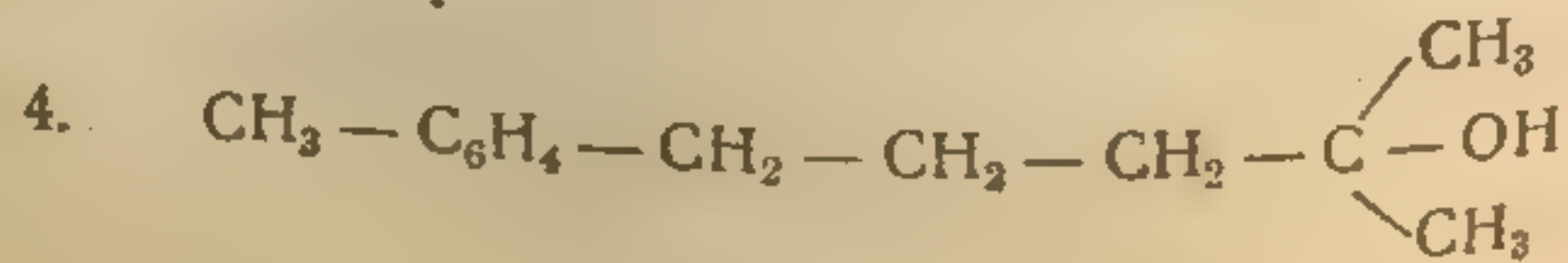
¹⁾ Heilbron, Morton и Webster Science, **76**, 475 (1932).

²⁾ Ruzicka и Rudolph. Helv. chim. Acta **10**, 918 (1927).

Ионон синтезирован Davidson'ом и Apfelbaum'ом путем конденсации толуилового альдегида с уксусно-этиловым эфиром через стадии:



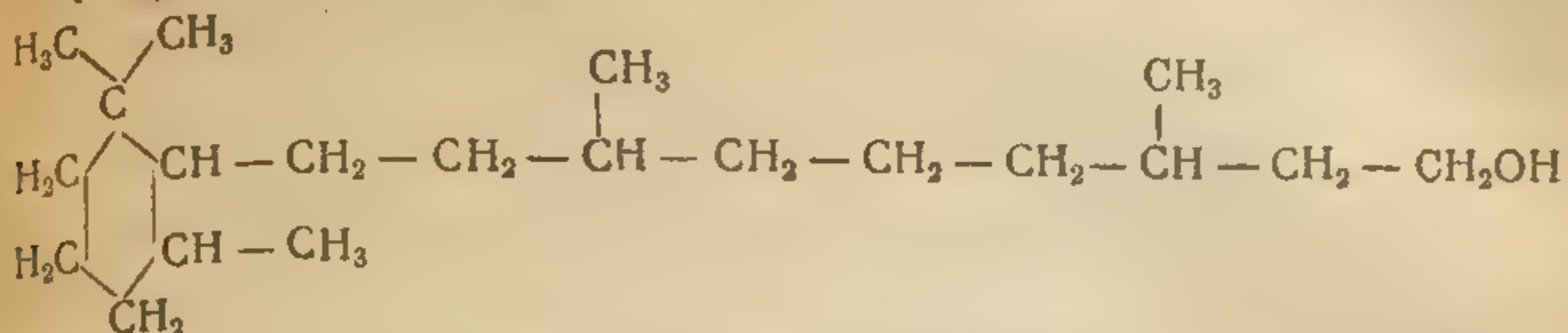
Затем следует гриньяризация и циклизация полученного третичного спирта:



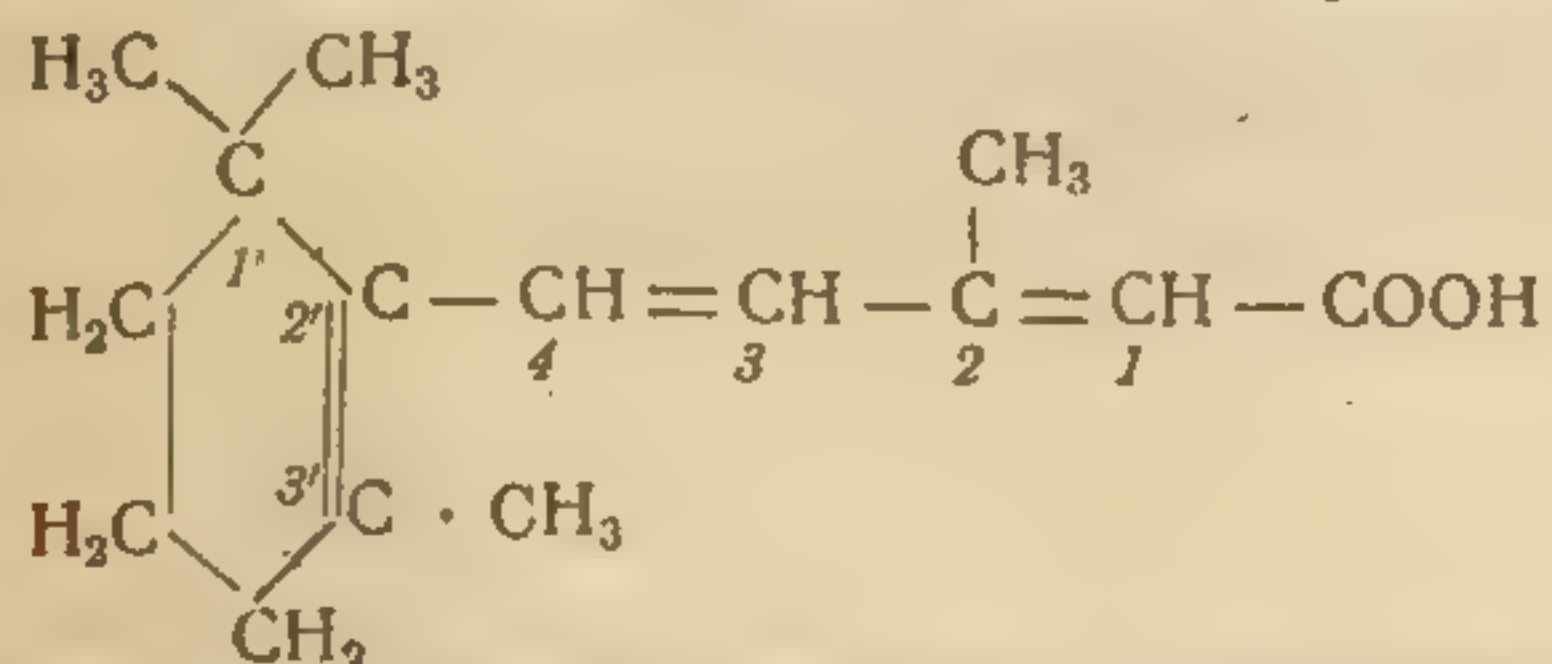
Витамины представляют собою сильно действующие вещества, могущие усиливать или угнетать действие друг друга. Витамин А в отсутствии витамина В ядовит, а в отсутствии витамина D неактивен.

Синтез пергидровитамина А (Р. Karrer, R. Morf и K. Schöpp) ¹⁾.

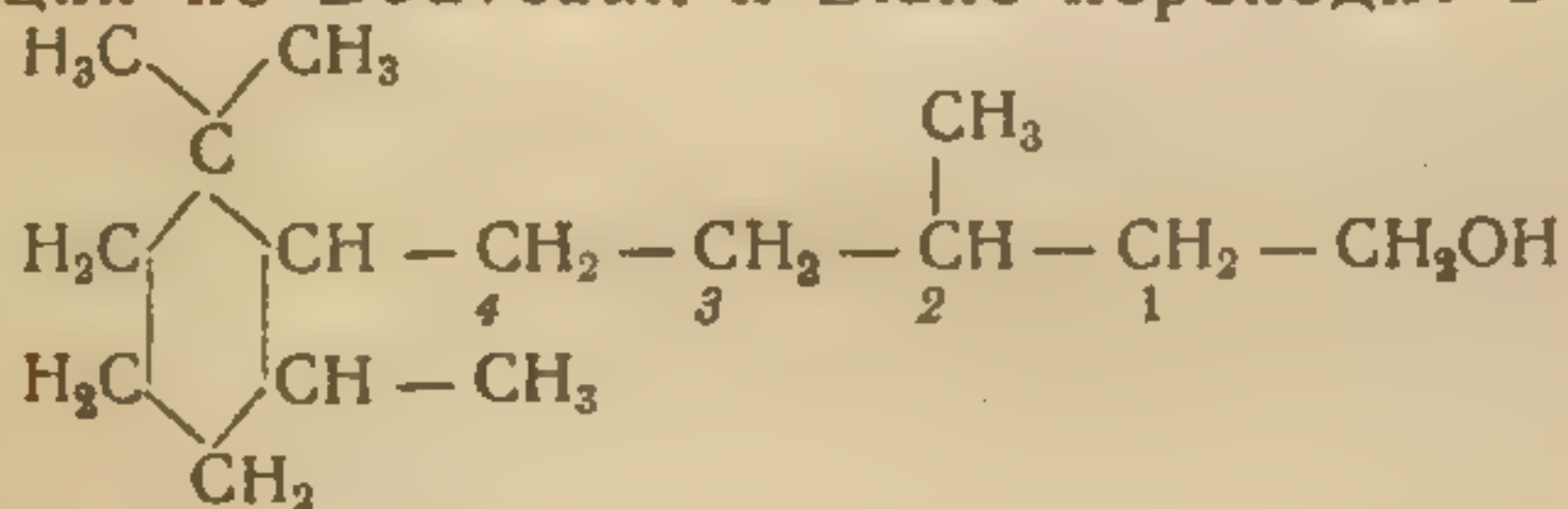
Строение пергидровитамина А установлено следующее:



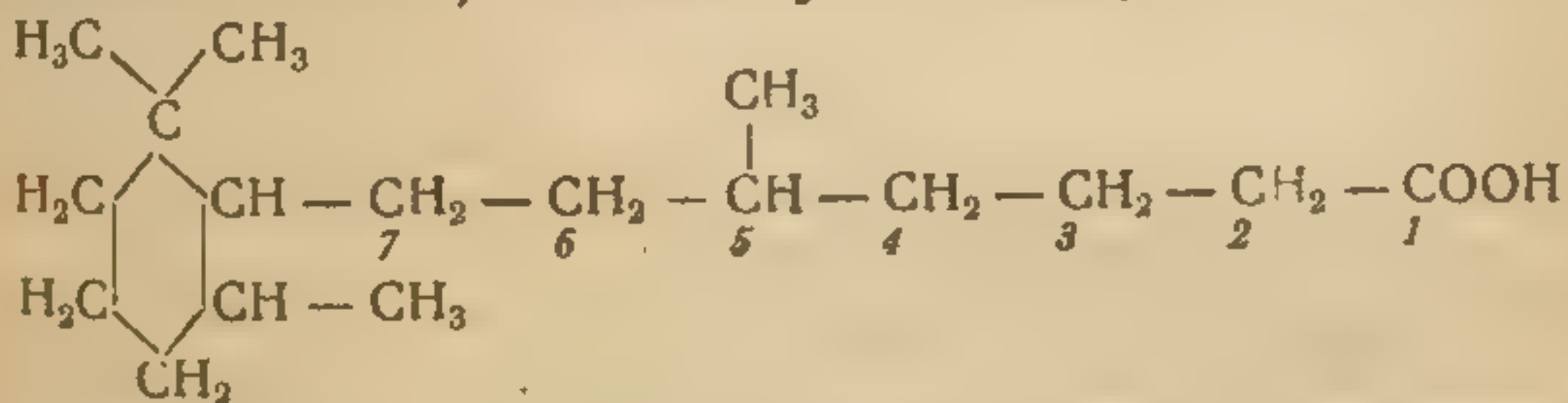
2-метил-4-[1'·1'·3'-триметилциклогексен-(2')-ил-2']-бутадиен-(1·3)-кислота-(1), имеющий следующее строение:



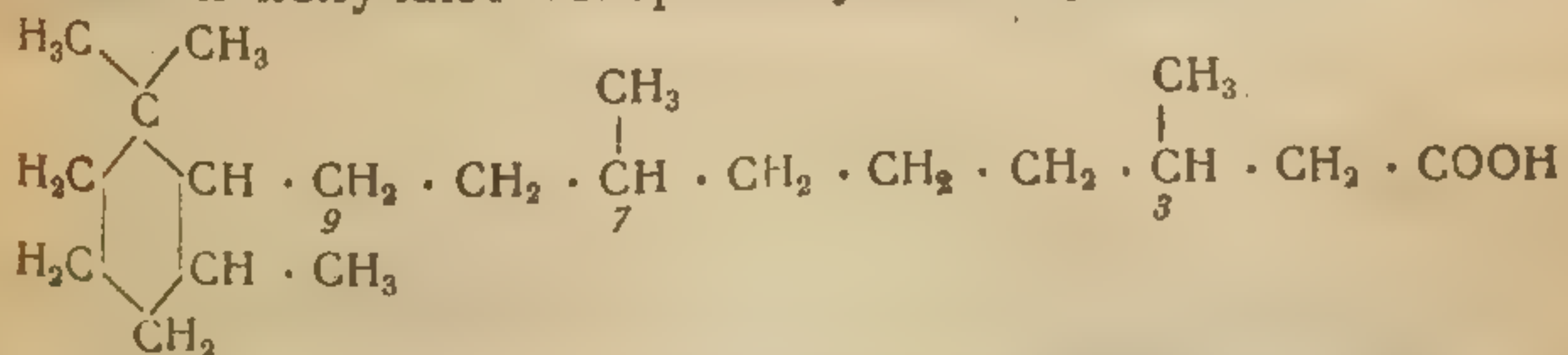
после редукции по Bouveault и Blanc переходит в алкоголь:



Бромид этого алкоголя с малоновым эстером дает 5-метил-7-(триметилциклогексил)-гептановую кислоту-(1).



После действия на хлорид метилцинкиодида получен кетон; последний конденсируют с цинком и бромоуксусным эстером; оксиэстер бромруют и затем подвергают редуктивному разбромированию и получают эстер следующего рода:



и затем 3·7-диметил-9-(триметилциклогексил)-нонановую кислоту, которую затем редуцируют в провитамин А.

¹⁾ Helv. chim. Acta, 16, 557 (1933).

Активность витамина А.

В семенах *Bixa orellana* находится красный пигмент биксин (annatto), извлекаемый спиртом и содержащий 2% витамина А. В печеночном масле лосося *Oncorhynchus*, составляющем 5% от веса печени (печень составляет 2% от веса рыбы) содержится 500 активных единиц на 1 г масла (B. Bailey). Стандартом витамина А является каротин β (L. Randoïn). Его доза в 2γ хотя и предотвращает ксерофтальмию, однако, даже 10γ недостаточно для нормального роста ¹⁾.

Витамин А разрушается действием ультрафиолетовых лучей (A. Chevallier) ²⁾. Получены концентраты витамина А силой в 14000 единиц (Хольмс) и в 10500 единиц (Каррер).

22. Витамины В.

Под наименованием витаминов В скрывается целый ряд (свыше 10) веществ, встречающихся в растительных и животных тканях и вызывающих предохранение от разного рода нарушений жизнедеятельности.

Из 100 кг рисовой шелухи было выделено 30 мг витамина, предохраняющего птиц от полиневрита (Jansen и Donath). Из дрожжей было изолировано вещество ³⁾ состава $C_{12}H_{17}N_3O_8$, обладающего такими же антиневритическими свойствами; доза в 2,4γ предохраняла голубя от полиневрита.

Печень и почка человека и животных содержит пигменты, извлекаемые водою, так называемые лиохромы или фланины, имеющие отношение к витамину роста В₂ и напоминающие каротиноиды (витамины А) и липохромные вещества (липовитамины). Из 1000 л кровяной сыворотки было получено 170 мг люмифлавина с т. пл. 328°, а также лактофлавин состава $C_{17}H_{20}N_4O_6$ с т. пл. 242°; это вещество обладает свойством усиления роста; 7γ лактофлавина отвечает одной единице Sherman'a. Витамин В₁ дозируется в голубиных единицах, под этим понимается то количество витамина, которое нужно прибавить к В₁-авитаминозной диете голубя, чтобы птица сохранила свой вес.

В-авитаминозная диета состоит из казеина, извлеченного уксусной кислотой (18%), крахмала злаковых семян (66%), солевой смеси Osborne-Mendel'я (4%) и ливер-ойля (2 капли в сутки). Живущие на этой диете голуби падают в весе; прибавление томатного сока вызывает увеличение веса. В томатах находится витамин В₄ (или F) ⁴⁾.

¹⁾ G. Randoïn и R. Netter. Bull. soc. chim. biol. 15, 706 (1933), (Порог активности чистого каротина).

²⁾ Comp. rend. soc. biol. 118, 1681 (1933).

³⁾ Ph. Ellinger и W. Koshara. Ber. deut. chem. Ges. 66, 315 (1933). R. Kuhn, H. Rudy и Th. Wagner-Jauregg. Ber. 66 1950 (1933). A. Windaus A. Tschesche и H. Ruhkopf. Zelt. physiol. Chem. 204, 123 (1932). E. Bergmann. Ergebnisse Physiol. 35, 158 (1933). Химическое исследование натуральных пигментов. L. Zechmeister и P. Fuzson. Ber. deut. chem. Ges. 67, B 154 (1934). Животные жировые пигменты.

⁴⁾ Readell. Biochem. Journ. 24, 1827 (1930); William и Watermann Journ. biol. Chem. 78, 311 (1928); Goldberger, Wheeler, Lillie и Rogers. U. S. Public Health Reports 42, 1299 (1927); 43, 1385 (1928). O. Meyerhof. Angew. Chem. 47, 105 (1934).

Из 5900 куб. В.
ных единиц В.
витамина В₁ (т
имеются термо
множения или
Вытяжка из
ровать рост др
В-авитамино
но и функций
моторные, секр
вые железы, кр
Молодые ж
чем взрослые.

23. Витамины

Витамин С
при кипячении
кислорода возд
воздуха, но при

Из лимонно
зом: 1000 куб.
с Ca(OH)₂ дают
После сбражив
спиртом, уксу
собного редуци

Органы жив
чаются лишь
Единственным
ечная железа;
которое в три
богатых витами
Морские св
скорбутное де
шею не посту
дуцируют сами
антискорбутно

Человек в
чение суток (1
Из многих
приготовил 20
став гексурон
слотой. Затем
кислоты в п

¹⁾ Science 19
²⁾ Journ. Ame
³⁾ Bull. Soc.

Из 5900 куб. см свежих дрожжей было получено 370 голубиных единиц B_1 ; одна голубиная единица соответствует 7,78 мг витамина B_1 (термолабильный фактор). Кроме того, в дрожжах имеются термостабильные факторы G (Goldberg) ■ фактор размножения или биоса ¹⁾.

Вытяжка из тканей растений и животных способны стимулировать рост дрожжей (пантотеновая кислота) ²⁾.

В-авитаминозы затрагивают не только нервную систему, но и функции всех органов и тканей (пищеварительный аппарат, моторные, секреторные функции, инкреторные аппараты, половые железы, кровообращение, обмен).

Молодые животные требуют витамина В ■ три раза больше, чем взрослые.

23. Витамин C , аскорбиновая или антискорбутная кислота.

Витамин С является ацидостабильным. Он не разрушается при кипячении в токе CO_2 , но быстро разрушается при наличии кислорода воздуха ■ щелочной среде при pH 12; в присутствии воздуха, но при pH 2,2 он разрушается медленно (Zilva).

Из лимонного сока витамин С получен следующим образом: 1000 куб. см сока (90 г сухого остатка) после обработки с $Ca(OH)_2$ дают 10 г активного вещества, содержащего сахар. После сбраживания остается 2,5 г витамина; после обработки спиртом, уксуснокислым свинцом остается 0,3 г витамина, способного редуцировать $AgNO_3$ и $KMnO_4$.

Органы животных содержат очень мало витамина С ■ отличаются лишь незначительной редуцирующей способностью. Единственным органом, богатым витамином С, является надпочечная железа; она обладает сильным антискорбутным действием, которое в три раза больше, чем у апельсинов, исключительно богатых витамином С.

Морские свинки не способны синтезировать витамин С; антискорбутное действие их надпочечников утрачивается, если с пищей не поступает витамин С. Напротив, кролики и крысы продуцируют сами витамин С ■ их надпочечники никогда не лишены антискорбутной силы.

Человек выделяет с мочей от 5 до 30 мг витамина С ■ течение суток (L. Harris, S. Ray и A. Ward).

Из многих тысяч килограммов надпочечников Szent-Györgyi ³⁾ приготовил 20 г антискорбутного вещества, которое имело состав гексуроновой кислоты и было названо аскорбиновой кислотой. Затем удалось найти большое содержание аскорбиновой кислоты в паприке: из 200 кг венгерского красного перца

¹⁾ Science 1929; 1. 1275.

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 2912 (1933).

³⁾ Bull. Soc. Chim. biol. **15**, 694 (1933).

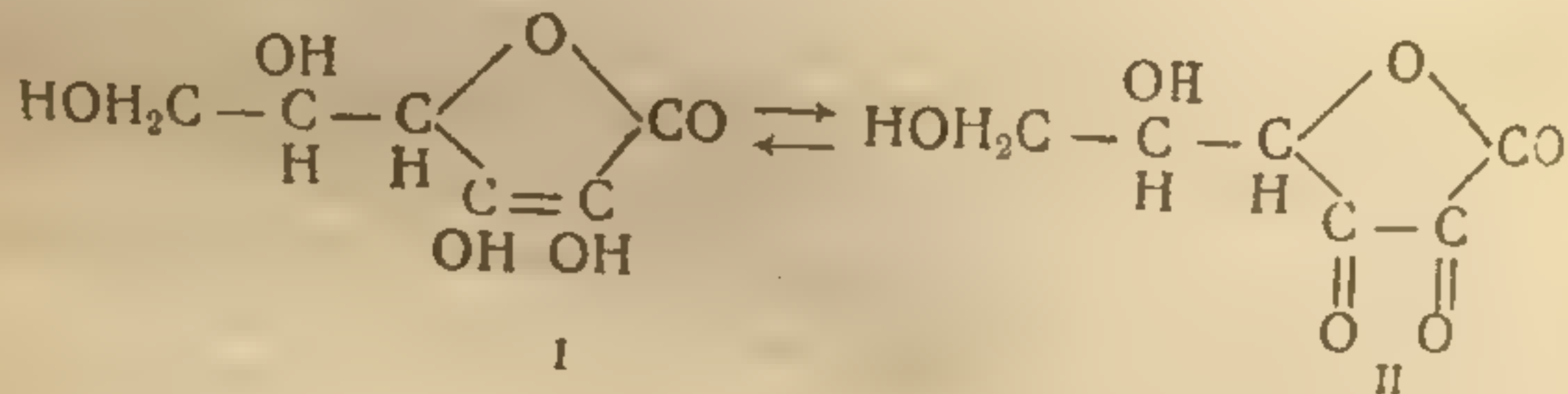
паприки (*Capsicum annuum*) было приготовлено 500 г чистого, кристаллического витамина С или аскорбиновой кислоты¹⁾ или уронида лактона²⁾.

Аскорбиновая кислота дает кристаллическое моноацетонное производное, которое при нагревании с водой легко распадается на ацетон и аскорбиновую кислоту. Это моноацетонное производное и послужило для изолирования аскорбиновой кислоты из паприки и для освобождения от примесей.

Тождество аскорбиновой кислоты с витамином С установлено опытами над животными и подтверждено Zilva и Harris в Англии, Demole в Базеле, Tillmans во Франкфурте, v. Euler в Стокгольме и L. Rando in в Париже.

Строение аскорбиновой кислоты³⁾.

Е. Hirst предложил следующую формулу для аскорбиновой кислоты:



Аскорбиновая кислота (I) дает обратимый продукт окисления (II).

Ацетонное и тритиловое производное аскорбиновой кислоты имеют следующее строение:

1) Journ. Soc. Chem. Ind. Chem. and Ind. 52, 221, 482 (1933).

2) Увеличенное содержание аскорбиновой кислоты найдено в ягодах и листьях черной смородины (*Ribes nigrum*). Кристаллическая L-аскорбиновая кислота была выделена из сока лимонов (Waugh и King; Vedder) она содержится в *Allium Victorialis* (черемша или колба) и зеленой водоросли *Potamogeton*. Сосновая хвоя содержит в 4 раза больше аскорбиновой кислоты, чем еловая. В настоящее время получают витаминные концентраты из капусты, черной смородины, хвои и шавеля.

Черносмородинный концентрат содержит 12 000 условных единиц витамина С в литре, хвойный — 4 000, тогда как лимонный сок всего 600 единиц. Большое содержание витамина С обнаружено в мякоти плода шиповника. Проблема витаминов. — Сборник экспериментальных работ витаминной лаборатории Института растениеводства. 1934.

Аскорбиновая кислота в растениях возникает, повидимому, из пектинов через галактуроновую кислоту.

Н. Шепилевская. Вопросы питания, 1933, № 5, 24.

Hahn. Zeit. Unt. Lebensmitt. 66, 261 (1933).

3) Helv. Chim. Acta 16, 561 (1933); Nature 132, 280 (1933).

W. Haworth и Hirt. Journ. Soc. Chem. Ind.; Chem. and Ind. 52, 645 (1933).

F. Michael. Angew. Chem. 45, 533 (1933); Zeit. physiol. Chem. 216, 233 (1933).

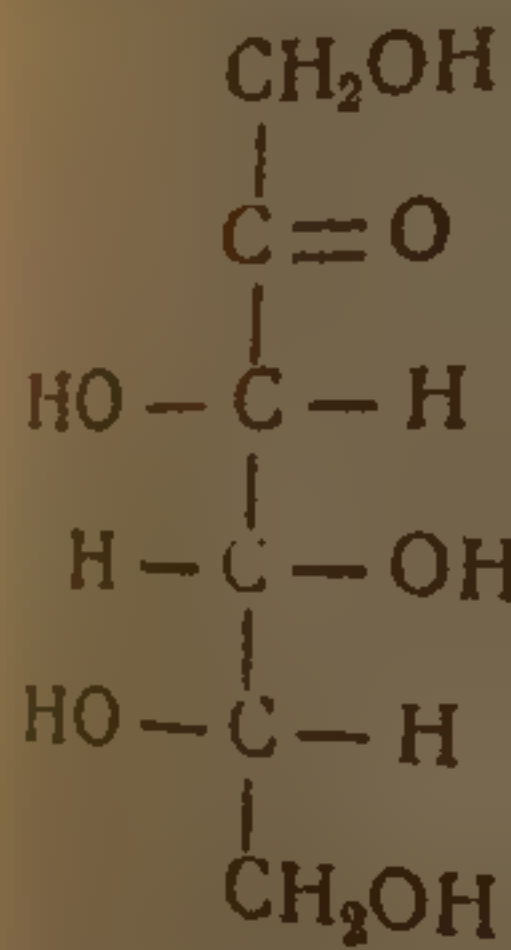
P. Karrer, G. Schwarzenbach и K. Schöpf. Helv. Chem. Acta 16, 303 (1933); Biochem. Zeit. 258, 4 (1933).

R. Herbert, E. Hirst, E. Percival, R. Regnoldi и F. Smith. Journ. Chem. Soc. London, 1933, 1270, 1419; E. Fernholz. Tabulae biologicae periodicae, Bd. 3, (9) 1933.

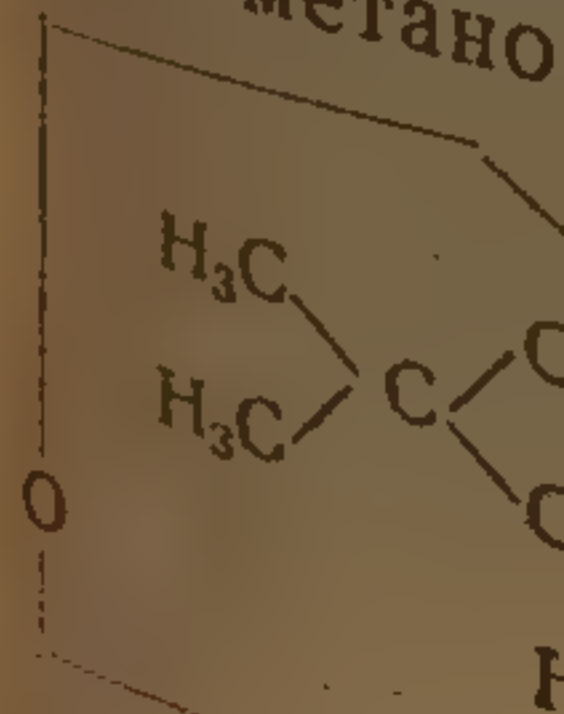


Синтез

Синтез прох
1) превраще
по способу Ипа
2) превраще
хулинит (выход
3) превраще

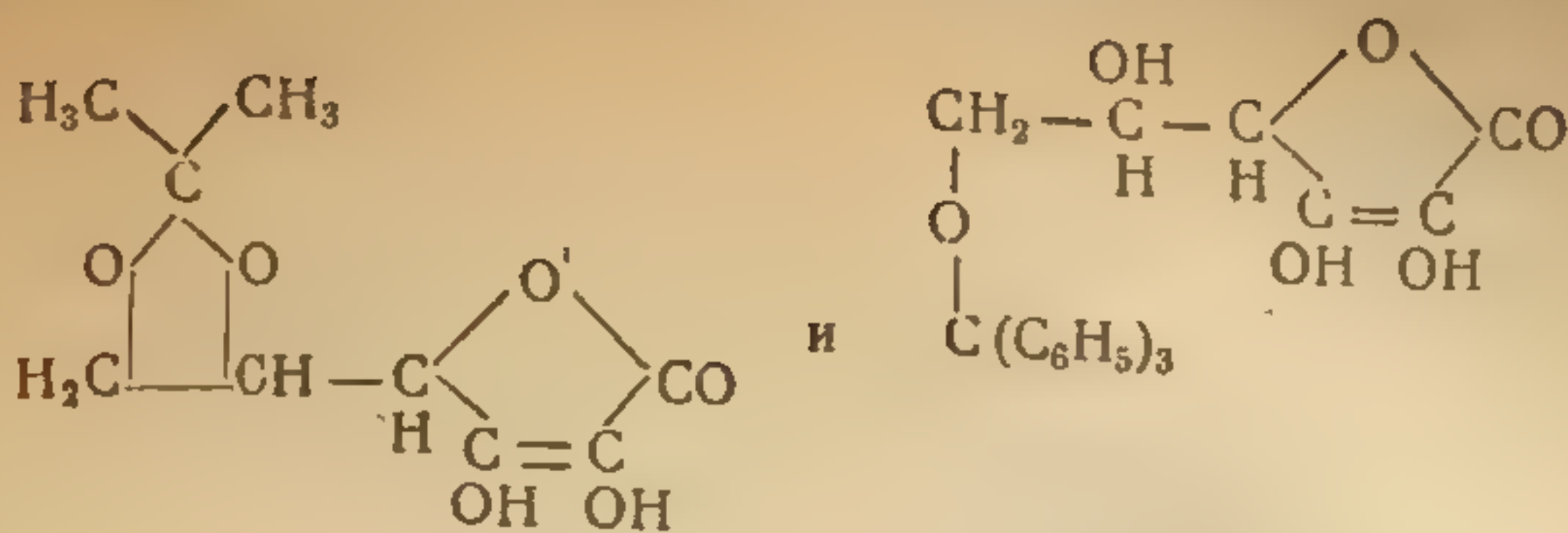


4) окисление
5) обмыливан
вой кислоты,
6) энолизация
кислоту, это осу
получаемого при
Метиловый эс
вращается в 1-
натрия в метано



1) Helvetica chem
2) Корбоза нахо
(Bertrand).

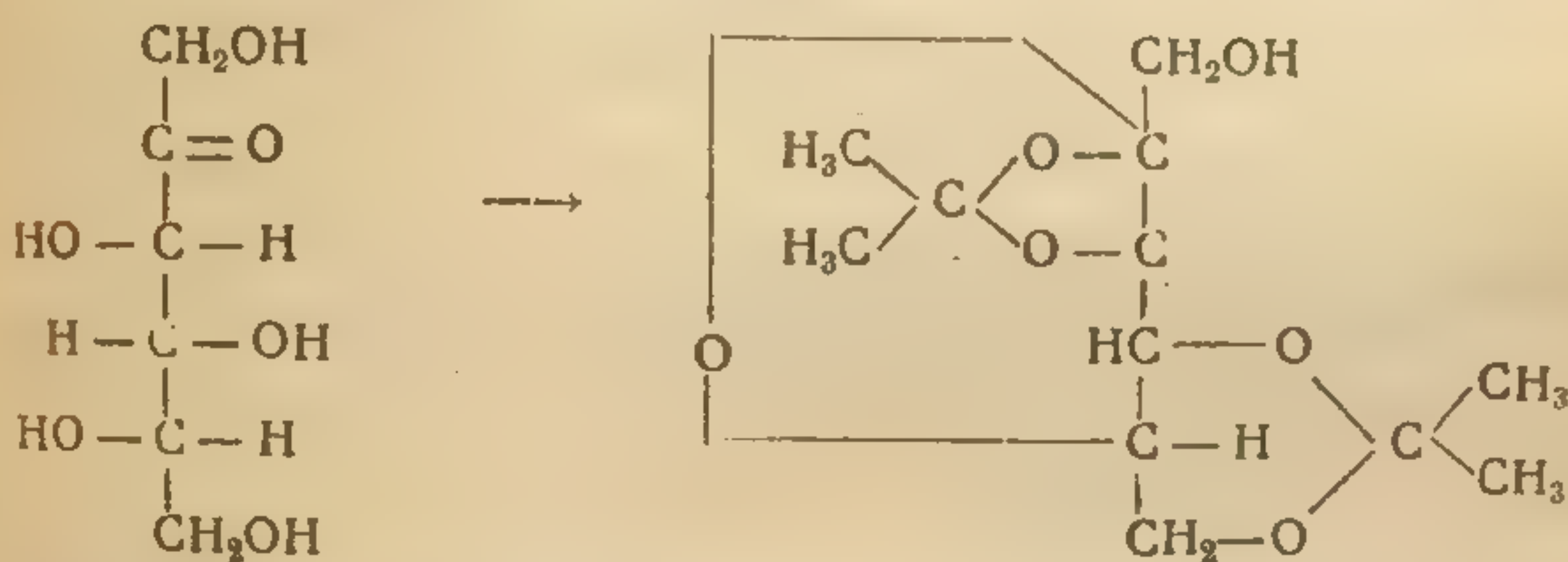
Диамет



Синтез аскорбиновой кислоты по Reichstein'y ¹⁾.

Синтез проходит следующие стадии:

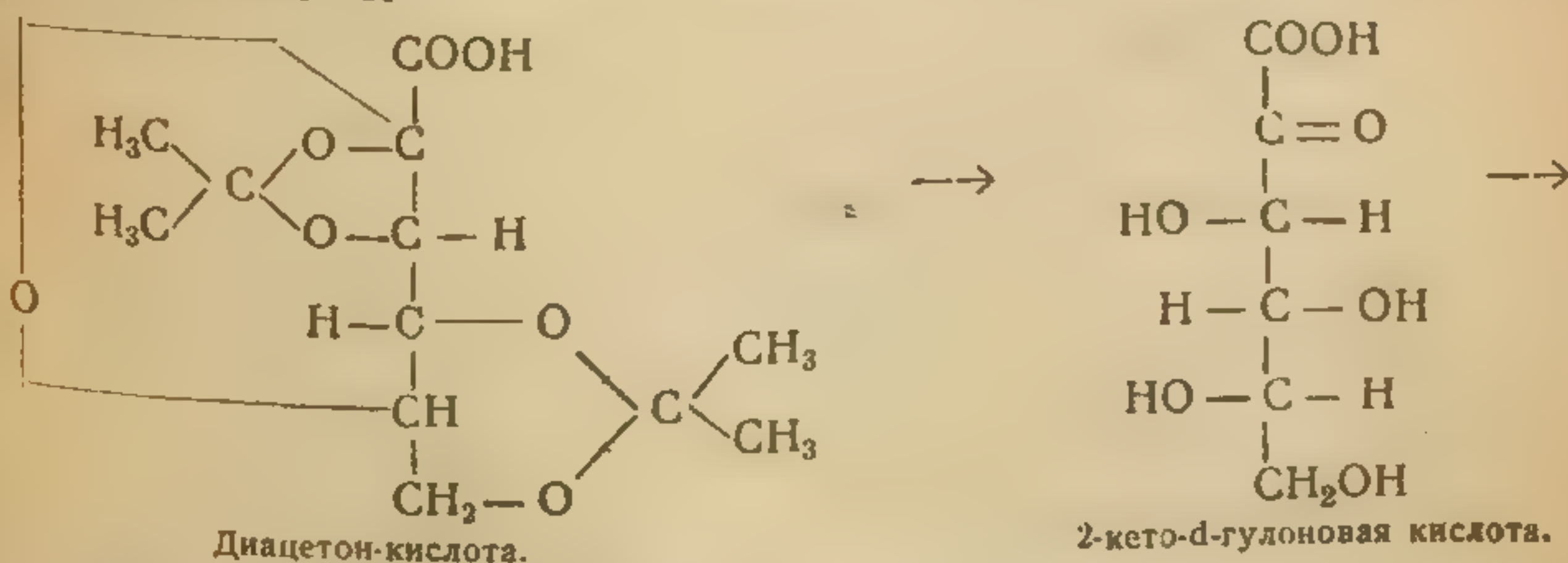
- 1) превращение глюкозы в сорбит посредством гидрирования по способу Ипатьева (выход 100%),
- 2) превращение сорбита в сорбозу ²⁾ при действии *Bacterium xylinum* (выход 60%),
- 3) превращение d-сорбозы в диацетонное производное:



- 4) окисление диацетонного производного в диацетон-кислоту,
- 5) обмыливание последней с образованием 2-кето-d-гулоновой кислоты,

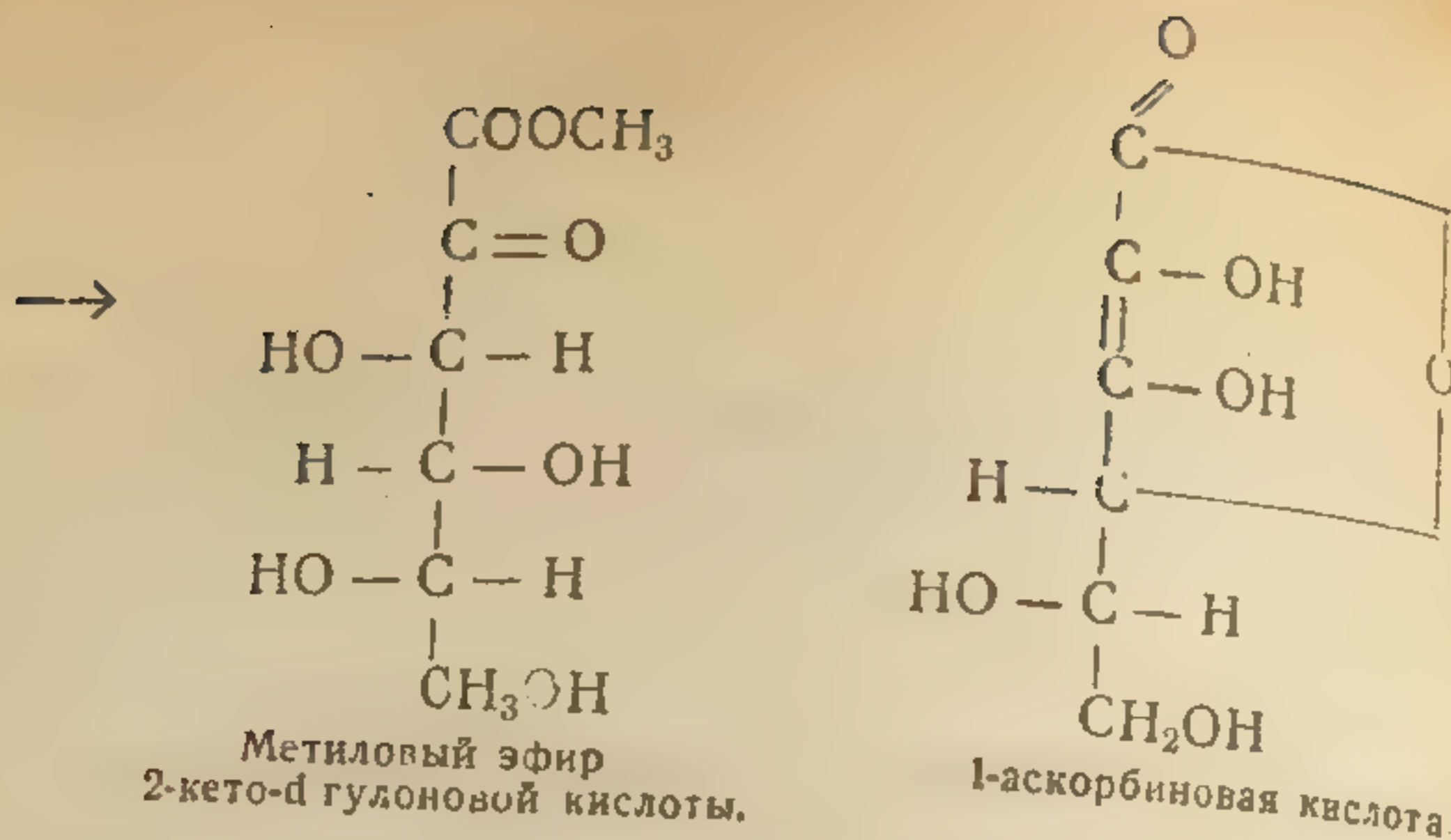
6) энолизация 2-кето-d-гулоновой кислоты в аскорбиновую кислоту, это осуществляется через посредство метилового эфира, получаемого при действии диазометана на кислоту.

Метилловый эфир 2-кето-d-гулоновой кислоты нацело превращается в 1-аскорбиновую кислоту при действии метилата натрия в метаноле.



¹⁾ Helvetica chemica Acta 17, 311 (1934).

²⁾ Сорбоза находится в ягодах рябины в количестве 5% из веса ягод (Bertrand).



d-аскорбиновая кислота не показывает антискорбутного действия, свойственного только ее антиподу, или l-аскорбиновой кислоте ¹⁾.

Определение аскорбиновой кислоты.

Количественное определение аскорбиновой кислоты в тканях производится при помощи раствора 2.6 дибромо-фенолиндофенола, стандартизированного на определенное содержание аскорбиновой кислоты.

Ткань взвешивают, растирают с песком и прибавляют 1,5% раствор трихлоруксусной кислоты до красной окраски тимолблау. Затем фильтруют и титруют с вышеуказанным раствором.

Глутатион и адреналин не мешают реакции.

В печени найдено аскорбиновой кислоты от 0,11 до 0,51 мг в 1 г (J. Svirbely) ²⁾.

Биологические функции аскорбиновой кислоты.

Биологическая функция аскорбиновой кислоты состоит не только в окислении, но и в редукции. Аскорбиновая кислота испытывает обратимое окисление.

Растительные клетки, например, листья капусты содержат пероксидазу, которая снабжает окисляющуюся аскорбиновую кислоту кислородом; в этих же клетках находятся редуктазы, регенерирующие аскорбиновую кислоту. Аскорбиновая кислота со своим редоксовым потенциалом регулирует окислительный потенциал клетки, как осмотической единицы, и предохраняет протоплазму от окисления.

Наличие весьма малых количеств аскорбиновой кислоты препятствует образованию пигмента. Аддисоновая или бронзовая болезнь может быть обусловлена недостаточностью содержания аскорбиновой кислоты в надпочечниках.

Аскорбиновая кислота активирует катепсические ферменты печени, освобожденные от их естественных активаторов. Это

¹⁾ Синтетическая l-аскорбиновая кислота выпускается фирмой Hoffman-La Roche, 51 Bowes Road, London № 13.

²⁾ Biochem. Journ. 27, 960 (1933).

явление может быть объяснено действием ферментов, таких как и KСN. Происходит фиксация азота (анаэробные бактерии). Активация аргиназа, наконец, возможна, необходимой для и F. Lehender).

H. von Euler и другие выделили глюкозу, выделяемую из дрожжей, с помощью ферментов, что сильно редуцирует KМnO₄. Аскорбиновая кислота обладает свойствами редуктонов, происходящих из различных источников, для редукции из арабинозы в глюкозу; скорость окисления; омега-адреналин редуктонов.

Редуктоновая кислота весьма похожа на биологическое действие (2)-диол-(2,3)-глюкуроновой кислоты.

Редуктор C₂H₄ (доуксусной), а окислитель (H. v. B.)

или оксиметилглюкоза действия (H. v. B.)

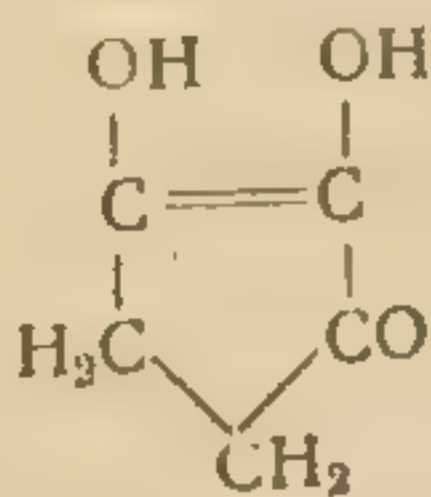
¹⁾ Helv. Chim. Acta.
²⁾ Chem. Zentrbl.
³⁾ Zeit. physiol. Chem. 219, 219.

явление может быть обусловлено: либо фиксацией следов тяжелых металлов, главным образом меди, противодействующих энзимам. Железо и кальций усиливает активность энзимов, также как и KCN, цистеин и H_2S , связывающие медь; либо происходит фиксация кислорода аскорбиновой кислотой, вследствие чего энзимы предохраняются от вредного влияния кислорода (анаэробные энзимы); такое же явление имеет место при активации аргиназы цистеином и солями двухвалентного железа; наконец, возможно усиление лабильной редоксовой системы, необходимой для энзиматического процесса (H. v. Euler, P. Karrer и F. Lehender).

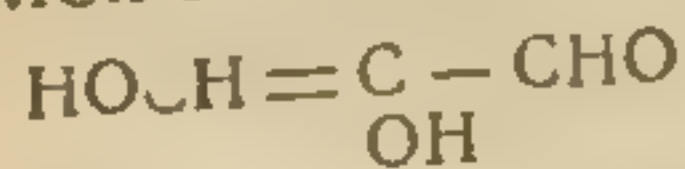
Редуктоны.

H. von Euler и C. Martius¹⁾ при действии едкой щелочи на глюкозу выделили вещество $C_3H_4O_3$, обладающее высокоредукционными свойствами, и назвали его глюкоредуктоном; оно изомерно с пирувиновой кислотой, но отличается от нее тем, что сильно редуцирует метиленблау, дихлорфенолиндофенол и $KMnO_4$. Аскорбиновая кислота принадлежит также к редуктонам. Органы, содержащие витамин С или другие редуктоны, обладают свойством усиленного поглощения кислорода. Редуктоны, происходящие от различных сахаридов, отличаются различными скоростями поглощения кислорода; она наименьшая для редуктона из маннозы; для глюкозы она больше в 5 раз, для арабинозы в 9, для ксилозы в 15 раз. Адреналин понижает скорость кислородоемкости аскорбиновой кислоты и диоксиацетона; омегаадреналин, напротив, повышает кислородоемкость редуктонов.

Редуктоновая кислота, продукт превращения глюцидов $C_6H_{12}O_6$, весьма похожа на аскорбиновую кислоту, но не обладает физиологическим действием. Она представляет собою циклопентен-(2)-диол-(2,3)-он-(1). Она получена еще Thierfelder'ом из глюкуроновой кислоты и Heuser и Sherer'ом из ксилана²⁾.



Редуктон $C_3H_4O_3$ является не карбоновой кислотой (формилоуксусной), а оксиметилен-гликолевым альдегидом:



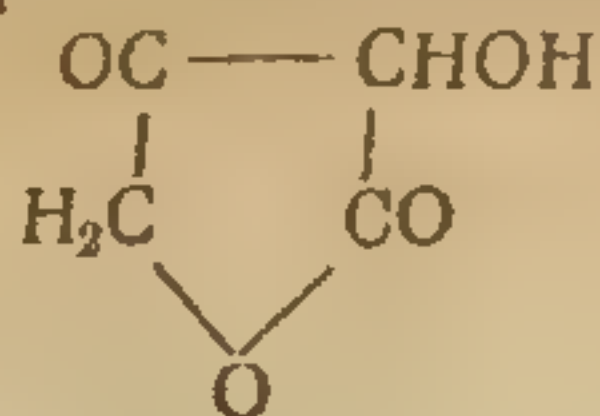
или оксиметилглиоксалем. Редуктон не имеет антискорбутного действия (H. v. Euler и C. Martius³⁾).

¹⁾ Helv. Chim. Acta 17, 157 (1934).

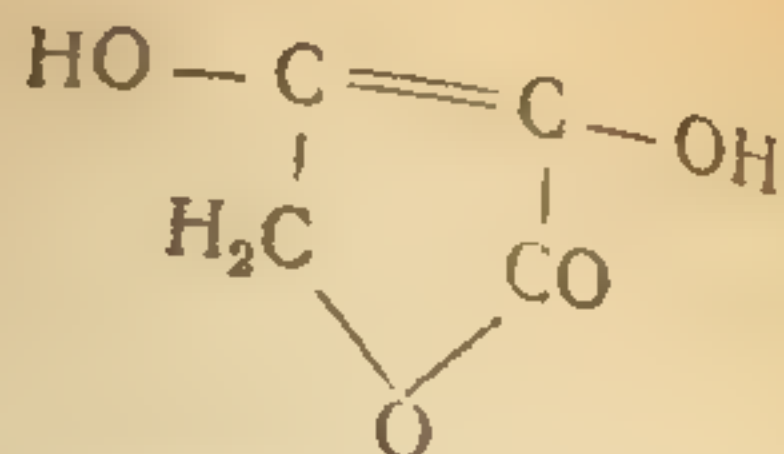
²⁾ Chem. Zentrbl. 1933 I, 3963; II, 410.

³⁾ Zeit. physiol. chem. 11, 406, 1887). Lieb. Ann. Chem. 505, 73 (1933); Zeit. physiol. Chem. 219, 224 (1933).

Окситетроновая кислота

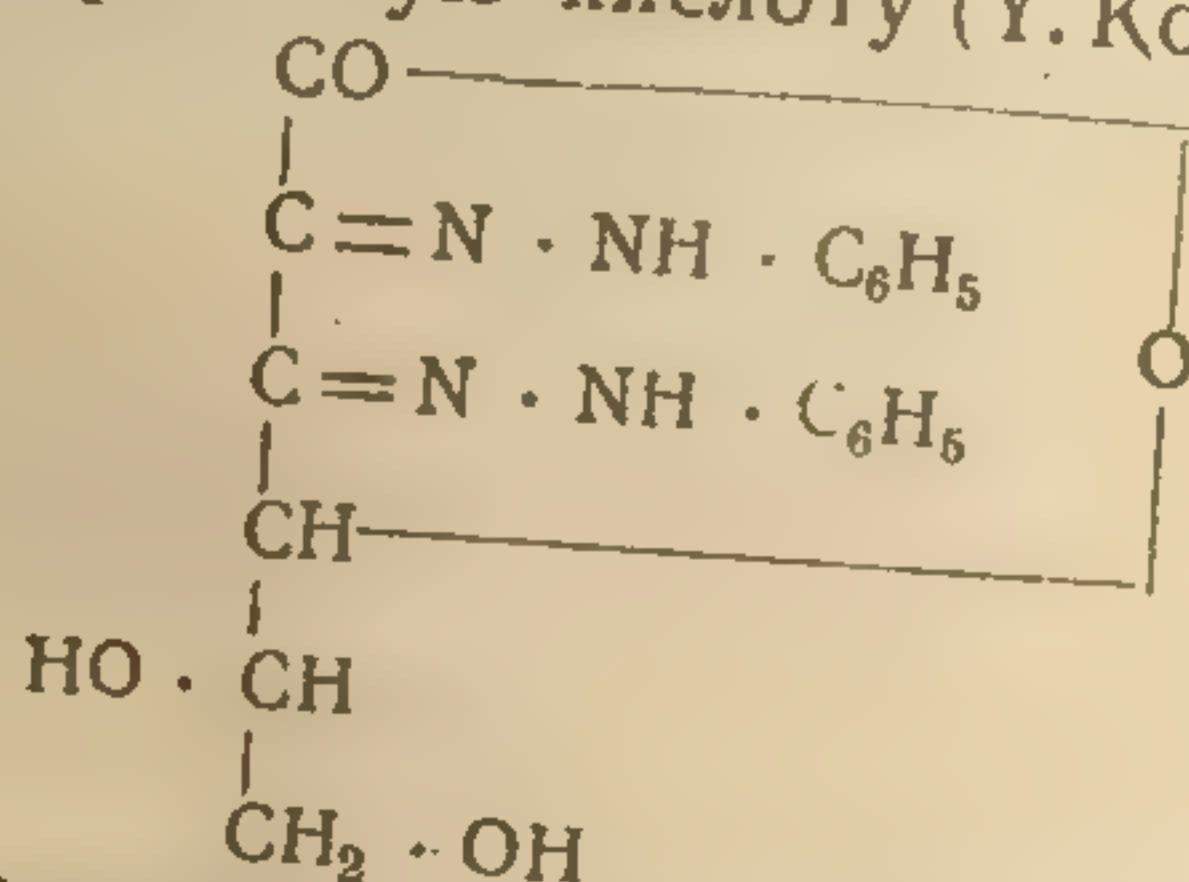


или



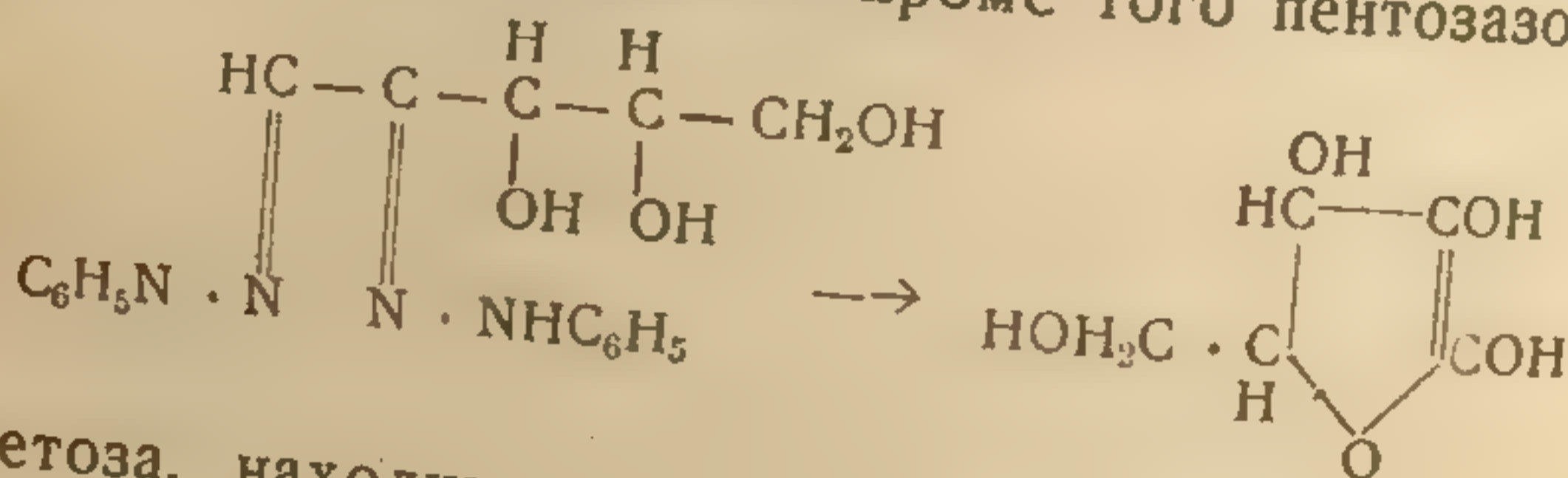
является простейшим веществом типа аскорбиновой кислоты. Она уже обладает антискорбутным действием (F. Michael и F. Jung) ¹⁾. Антискорбутно влияет также диметиласкорбиновая кислота (F. Michael и Th. Moll) ²⁾.

Из воды глазного яблока было выделено вещество с высоким иодным числом, редуцирующее на холоду реактив Троммера, и перманганат калия, дающее фенилозозон с т. пл. 205° (вита-мозазон). Оно находится также в надпочечниках, тестикулах, легких, мозге, селезенке, печени и в японском апельсине и представляет собою аскорбиновую кислоту (Y. Kotake и M. Nishigaki).



Витамозазон или озазон оксиаскорбиновой кислоты.

Из бычьих тестикул выделен кроме того пентозазон



1-ксилокетоза, находящаяся в моче при пентозурии, находится в связи с аскорбиновой кислотой.

24. Промышленное изготовление витаминов.

Витамины (витагормоны) представляют собою какие-то весьма нестойкие органические соединения, присутствие которых в пище необходимо для предотвращения патологическихклонений биохимических процессов в организме, характеризующихся особым родом симптомо-комплексами, обозначаемыми как авитаминозы (scurvy, deficiency, недостаточность, витагормопения). Доза витамина, предохраняющая от недостаточности, составляет ничтожную часть пищевого пайка, а именно от 1/20 000 до 1/20 000 000. Каким образом витамины влияют на усвоение пищевых веществ, по типу каталитического, фотодинамического или нерводина-

¹⁾ Ber. deut. Chem. Ges. 66, 1291 (1933).
²⁾ Zeit. physiol. Chem. 210, 253 (1933).

мического действия, через посредство нервных клеток и центров или каким-либо иным образом, нельзя дать ответа при настоящем состоянии знаний. Известно, что антирахитный витамин D образуется в организме животных из провитамина под влиянием ультрафиолетового облучения и разрушается или инактивируется тканью легких (Ph. Coppens, G. Metz)¹). Антицинготный витамин С синтезируется некоторыми видами животных (крысами, птицами) и выводится с мочей. Весь прочий набор витаминов должен поступать совместно с пищей.

С 1927 г. Мерком было начато *промышленное изготовление* витамина D путем облучения эргостерола.

Обогащение трескового жира витаминами осуществляется по способу Drummond'a следующим образом. Тресковый жир омыляется спиртовой щелочью повторно и в отсутствии воздуха. Витамины А и D остаются в неомыляемой части вместе с холестерином. Последний осаждается метиловым спиртом, а затем дигитонином, избыток дигитонина извлекается из эфирного раствора водою. Остаток перегоняют с перегретым паром при 2—4 мм. Витамин А дистилируется при 180—220° Ц. Препарат Drummond'a в количестве 0,05 мг удовлетворяет ежедневную потребность крысы весом в 100 г в витамине А. Pouisson получил еще более активные препараты (суточная доза равнялась 0,004 мг). Безсонов получает препараты витамина А из листьев капусты или плодов помидор следующим путем: сок свежих растений смешивается с 8% раствором уксуснокислого свинца. Осадок промывается, высушивается и извлекается петролевым эфиром в отсутствии света и кислорода; вытяжка после встряхивания с углем обмывается, и неомыляемая часть осаждается метиловым спиртом.

Масло из зерен пшеницы (а также хлопка, кукурузы, сои и др.) содержит витамины E₁ (фактор плодовитости) и E₂ (млекотворный фактор). Для выделения этих витаминов сырое хлопковое масло смешивают с этиловоспиртовым раствором едкого кали и отстаивают двое суток, затем удаляют образовавшееся мыло, выделяют неомыленную часть смесью эфира и спирта. По испарении выпадает фитостерол. Извлекают его горячим спиртом, выпаривают спиртовую вытяжку в вакууме и получают препарат, 1 г которого соответствует 170 г хлопкового масла.

Введение в пищу витамина E быстро восстанавливает плодовитость самок, предотвращая автолиз печени и тканей зародыша, а также плаценты. Самцы, при кормлении их от рождения пищей, лишенной витамина E, испытывают дегенерацию эпителия семенников, сопровождаемую падением их нормального веса (до 70%).

Из растворимых в воде гидровитаминов наибольшее значение приобрели витамины группы B, а именно антинейритический витамин B, водорастворимый фактор роста B₂, антипелагрический фактор PP. Химическая природа их до сих пор не выяснена. Антинейритический витамин лучше всего добывается из дрожжей. 3 кг дрожжей извлекают 1½ л кипящей воды и к вытяжке

¹) Biochem. Zeit. 266, 169 (1933).

прибавляют 300 куб. см насыщенного раствора уксуснокислого свинца; фильтрат по подкислении нейтрального свинца и серной кислоты в виде $PbSO_4$ и $BaSO_4$ удаляют сернокислой окисью ртути; из фильтрата удаляют ртуть и серную кислоту. Наконец, встряхивают с 50 г животного угля, который абсорбирует активное начало. Уголь затем извлекают 1% HCl в 50% спирте и вытяжку выпаривают в вакууме. 0,05 куб. см этого препарата Peterson'a соответствует 10,5 мг сухого вещества; эта доза прекращает припадок полинейрита у голубей.

Из дрожжей был получен гидровитамин В в виде кристаллического вещества. Дрожжи обрабатывались 0,001% уксусной кислоты при кипячении в течение 2 часов. Экстракт сгущался и адсорбировался фуллоновой землей, затем обрабатывался серной кислотой и ртутью, осадок после разложения осаждался снова азотно-кислым серебром, а затем по разложению осадка сероводородом витамин был переведен в золотую соль, а последняя затем в пикролонат соединения, имеющего состав $C_{12}H_{17}N_2OS$ (Windaus). Суточная норма очищенного витамина В равнялась 1,4 — 3,3 γ ($3,3 \cdot 10^{-5}$ г).

Антипеллагрический фактор добывается из сухих хлебопекарных дрожжей, прогретых в течение 5 часов при 120° в автоклаве и высушенных при 37° . При отсутствии этого фактора крысы теряют в весе и гибнут при явлениях паралича, выпадения шерсти, воспаления кожи и опухания конечностей. Водорастворимый витамин роста B_2 , всегда сопутствующий витамину B_1 (антиневритическому) и РР (антипеллагрическому) термостабилен, подобно коэнзиму зимазы, полученному аналогичной же обработкой дрожжей. С. Костычев считает коэнзим витаминоподобным веществом, вроде биоса Вильда.

Водорастворимый витамин С (ангицинготный) лучше всего получается по Безсонову из сока капусты, который обрабатывается раствором уксуснокислого свинца; фильтрат по удалении свинца в виде PbS сгущается до сиропа в атмосфере азота и при температуре не выше $35^\circ C$. Аналогичным образом витамин С может быть получен из лимонного сока (способ Zilva). Этот витамин был получен в кристаллическом виде (Н. Безсонов), в нем отсутствовали зола N, S и P.

Крысы и птицы не нуждаются в витамине С, ибо они способны его синтезировать; этой же способностью обладают, по видимому, и некоторые млекопитающие (кролик, собака, корова).

Авитаминозы, вызывающие ряд патологических симптомов, вроде полиневрита (болезнь берибери) и др., обусловлены самоотравлениями организма; витамины нейтрализуют или связывают действие токсинов или даже препятствуют их возникновению. Поражения нервной системы, похожие на заболевание берибери, наблюдаются при отравлении мелкими дозами мышьяка, органическими кислотами, этиловым спиртом, цианистым калием и т. д. (Drummond).

Тюлений жир при дозе и в 0,01 куб. см в день предупреждает развитие рахита у крыс, при дозе 0,04 куб. см в течение

нескольких
жир может
вого (Е. Ле
Жиры де
действие (С

25

Принимая
витадеривато
тания", прак
ных и живот
в области ви

А. По лин
корастущих в
вания; 3) изуч
4) селекция,
вых сортов в
контроль рас
веществ; 7)
алкалоидами
8) отношение
ному и белко

В. По лин
кормов на со
в комби-корм
сование); 4) и
ние факторов
жима: пастби
витаминового
батарейного
и т. д.

С. По лин
технологическ
ного и живот
сервации, не
скание новых
витамины и п

Д. По лин
получения вит
лучение полив
вых раскладк
способов приг
минности; 5) п
пытки синтети
обладающих
ральными пре

1) Труды Во
вып. 4.
2) Корма, обл
стоять различным

нескольких дней приводит к началу выздоровления. Тюлений жир может быть использован для лечения рахита вместо трескового (Е. Ленский).

Жиры дельфина и миноги оказывают большое антирахитное действие (С. Мацко)¹⁾.

25. Практические задачи витаминологии.

Принимая во внимание огромное значение витаминов или витадериватов обмена веществ, как своего рода „гормонов питания“, практика добывания, охраны и переработки растительных и животных пищевых средств, выдвигает целый ряд задач в области витаминологии.

А. По линии растениеводства: 1) изыскание новых видов дикорастущих витаминоносов; 2) использование их для культивирования; 3) изучение влияния климата и почвы на витаминоносность; 4) селекция, направленная в смысле витаминообогащения ходовых сортов витаминоносителей; 5) витаминологическая оценка и контроль растительного сырья; 6) выделение новых витаминных веществ; 7) выявление взаимоотношений между витаминами, алкалоидами и глюкозидами в процессе развития растений; 8) отношение витаминообразовательных процессов к минеральному и белковому метаболизму и т. д.

В. По линии животноводства: 1) исследование натуральных кормов на содержание витаминов; 2) исследование витаминности в комби-кормах²⁾; 3) способы консервации кормов (сушка, силосование); 4) изучение факторов роста и плодовитости; 5) изучение факторов нагула жира и мяса; 6) влияние жизненного режима: пастбищное или стойличное содержание; 7) зависимость витаминного уровня от эндокринических операций; 8) условия батарейного воспитания птицы; 9) причины авитаминоза яиц и т. д.

С. По линии охраны пищевых средств: 1) изучение влияния технологических факторов при фабричной обработке растительного и животного пищевого сырья; 2) изменения условий консервации, не повреждающих витамины и провитамины; 3) изыскание новых форм стерилизации; 4) влияние микрофлоры на витамины и провитамины и т. д.

Д. По линии питания человека: 1) разработка технологии получения витаминных концентратов из непищевого сырья; 2) получение поливитаминных концентратов и их дозировка в пищевых раскладках; 3) витаминный анализ готовой пищи; 4) влияние способов приготовления пищевых блюд на сохранение их витаминности; 5) получение синтезом натуральных витаминов; 6) попытки синтетического получения ненатуральных супервитаминов, обладающих повышенной активностью сравнительно с натуральными препаратами витаминов (производные и гомологи);

¹⁾ Труды Волго-каспийской научной рыбохозяйственной станции. VII, вып. 4.

²⁾ Корма, облученные эманацией радия, приобретают способность противостоять различным авитаминозам (В. Сухарев).

7) витаминизация и провитаминизация пищевых продуктов, исходя из допущений, что неактивные провитамины в организме могут быть превращены в активные витамины, и что провитамины могут быть более резистентны по отношению к высокой температуре при стерилизации пищевых средств; 8) установление соотношений между витаминодействиями и обменом белков, жиров и углеводов и минеральных элементов; 9) изучение пищевых интоксикаций и авитаминозов и т. д.

26. Минерально-органические комплексы.

Растения являются по преимуществу производителями витаминов¹⁾, будучи специально приспособленными к усвоению минеральных веществ, но этой способности не лишены и животные организмы. *Органоминеральные соединения*, подобные веществам внутренней секреции, у высших растений имеют активное назначение для защиты организма от инфекционных болезней.

Растения, лишенные марганца, испытывают замедления роста, сопровождаемое хлорозом — или обесцвечиванием листа, которое, однако, не полно и отличается от железного хлороза (т. е. при лишении растения железа) тем, что в последнем случае исчезают последние следы хлорофильных и каротиновых пигментов. Листья увядают, теряют упругость. вегетация останавливается, и растение погибает. Если на хлоротический лист нанести раствор марганцевой соли в разведении 1 на 20 000, то не наступает изменения; однако если одновременно прибавить немного сока от здорового маиса или каплю росы, выделившейся на здоровом листе за ночь, то спустя два дня хлоротический лист маиса при экспозиции на солнце окрашивается в ярко зеленый цвет.

Ассимиляция минеральных элементов возможна только при наличии органических соединений этих же элементов, которые играют роль катализаторов, трансформаторов или витаминов.

Витаминовое голодание (каренция) вызывает прогрессивное разрушение органоминеральных соединений, что имеет следствием нарушение процесса освоения минеральных элементов. Живая клетка неспособна сама по себе использовать химические (минеральные) элементы, составляющие ее нормальное питание. Для усвоения элемента необходимо, чтобы в протоплазме или в клеточном соке находилось некоторое количество соответствующего химического элемента в виде органического комплекса.

Большая часть химических элементов, необходимых для питания, переносится растениями лишь в виде крайне разбавленных растворов, порядка разбавления до 1 на 500 000; при большей концентрации эти элементы проявляют себя как токсические вещества. У высших растений и у животных существуют особые клетки или железы, аккумулирующие те или иные элементы, регулирующие циркуляцию их в организме и служащие барьерами для удержания избыточных количеств, могущих действовать токсически.

¹⁾ A. Virtanen, S. v. Hausen и S. Saastamoinen. Biochem. Zeit 266, 179 (1933).

Поведение цинка в процессе усвоения питательных веществ резко отличается от поведения марганца. При цинковом голодании растения гибнут быстро, при чем в первую очередь поражается корневая система вследствие того, что питательный раствор, в повышенной концентрации, проникает свободно в васкулярные пучки и вызывает интоксикацию; в присутствии цинка проницаемость корней для минеральных солей уменьшается.

Железо и сера, находящиеся в зеленых листьях, имеют назначением выполнение двух функций: пластической и химической: они вызывают угнетение ассимиляции углекислоты, или вернее, тех химических превращений, которые имеют место при фотобиодинамической редукции углекислоты. Исчезновение и регенерация пигментов под влиянием минеральных элементов имеет большое значение. Железо и сера, в виде соответствующих органических комплексов, являются специфическими катализаторами, регулирующими химические процессы редукции углекислоты; они создают при этом пигменты, способствующие ассимиляции. Но при недостатке железа или серы происходит разрушение пигмента, и наступает хлоротическое состояние, влекущее за собою угнетение ассимиляционной функции. Подобный хлороз представляет собою, в известных случаях, не симптом болезни, а реакцию защиты от повышенной интенсивности ассимиляции, сопровождаемой повышением температуры, могущим быть губительным для растения. Сера и железо, по отношению к хлорофильной функции, необходимой для роста растения, выполняют назначение витаминов или биокатализаторов, обеспечивающих одну из многих фаз физиологической функции. Действие минерально-органических и специфических комплексов на жизненные функции растений тождественно с действием витаминов ¹⁾.

Возможно задержать развитие организма посредством пищи, бедной теми или другими минеральными элементами, можно таким же путем угнетать или стимулировать развитие органов размножения и произвольно воспроизводить пол средний, мужской и женский, например, у пчел, муравьев, термитов и т. д. Потребность в числе химических элементов различна у разных организмов. *Aspergillus niger* нуждается в 9 минеральных элементах, не считая С, Н и О: для развития маиса нужно не менее 15 (Mazé), для развития высших организмов не менее 30 (G. Bertrand).

Животные, как было уже выше отмечено, способны вырабатывать витамины. По опытам Hart, Stenbook и Ellis ²⁾ кормление коров сухим фуражом сообщает молоку антицинготные свойства (витамин С), тогда как при таком же корме морские свинки становятся цинготными. Обильное образование витаминов в печени крысы, быть может, находится в связи с нахождением в ней молибдена (H. Ter. Meulen).

Минерально-органические вещества, играющие роль внутренней секреции, совершенно исчезают из клеточных соков растения

¹⁾ M. P. Mazé. Annales de l'Institut Pasteur. 41. 948 (1927).

²⁾ Journ. biol. Chem., 42. 383 (1920).

в холодные и дождливые дни. Сок нормальных растений способен излечивать хлоротические листья, пораженные вследствие минеральной каренции, или вследствие отравления металлами, например, свинцом или медью, или отравления метиловым спиртом (2%). Нормальный комплектный сок обладает, таким образом, антитоксическими свойствами; эти свойства распространяются и на инфекционные болезни растений, пользуются ими на защиту от разного рода паразитов и вредителей.

Зеленые растения богаты витаминами, и эти витамины, поглощаясь животными с зеленым кормом, попадают в их кровь и выделяются с молоком. Зеленые корма богаты минерально-органическими веществами и благоприятствуют образованию активных специфических гормонов, инкретов, витаминов в их тканях. Естественная невосприимчивость животных к инфекционным заболеваниям, точно так же, как и у растений, является последствием нормального и уравновешенного питания. При нарушении его наступают интоксикации, авитаминозы и поражения инфекциями.

27. Витамины и гормоны как биодинамические факторы.

Хотя в настоящее время и удалось изолировать и даже синтезировать биоорганические соединения, обладающие специфическими витаминодействиями, но едва-ли можно допустить, что витаминодействие является только определенной биохимической акцией и не представляет собой многокомпонентную и биологически сопряженную систему, включенную в течение нормального биохимического процесса. В этом отношении витамины тесно примыкают к гормонам, и витаминология в значительной степени может быть переключена в гормонологию или эндокринологию. Мы еще очень мало знаем о свойствах витаминных соединений, как витадериватов белковых, сахаридных и липидных веществ, но и теперь уже несомненно, что они не безразличны и для энзимов как стимуляторы или ингибиторы, (как содействующие или противодействующие факторы) и не безразличны друг для друга и этом-же отношении. Выделенные из организма натуральные витамины обладают многосторонними витаминными и гормональными функциями; еще неизвестно, насколько это в полной мере имеет место для индивидуальных синтетических витаминных соединений.

К этим двум формам биодинамической мобилизации жизнедеятельного субстрата, охватываемым условно витаминами и гормонами, присоединяется третья, не менее существенная форма; это форма проявления каталитических и энзиматических реакций через посредство неорганических химических элементов, главным образом, через посредство атомов тяжелых металлов, включенных в своеобразные лабильные минералоорганические или металлоорганические комплексы.

Таким образом, витаминология, гормонология и биоминеральная химия составляют взаимопроникающую систему биодинами-

ческих факторов,
соединений спец
быстрой течущес
возникающих и и

H. Thierfeld
1930. H. Maclean. Le

A. Windaus. E
Windaus, Wer
Schulzer. Bioc
Rosenheim. B
Windaus, Goe
K. Blunt and R
G. Barger. Ergo
Ella M. Salmon
Van Harrevel
Ellis и Wells.
A. Windaus и

F. Wadehn. Neu
I. R. Murlin. Me
H. Jensen. The
C. Rose. The Ch
C. Clauberg. D
P. Trendelenb
I. Bauer. Innere
B. Harrow и C
A. Girard. La C
(1933).
R. Courrier. Le
25, 1367 (1931).

Randoir et S
mentaire. 1927. II. La
Эванс. Гормон
лофиза.

W. Kollath. DI
Naturwissenschaften 21
P. Karrer. Vitar
Zürich, 77 Jahrg. 1932
L. S. Palmer. C
№ 9 1932.

H. A. Бессоно
успехи биологич
M. P. Mazé. La
de la Institut Past
H. C. Scherma
C. Funk. Vitami
Черкес. Витам
P. Karrer. The

Бессонов. Вит
Zilva. Biochem
Szent-Györg
Tillmans, H
плодов шипов...

ческих факторов, овеществленных в потенциях промежуточных соединений специфического строения, отличающегося крайне быстрой текучестью своего существования, т. е. ежемгновенно возникающих и исчезающих.

Литература Фосфатиды.

- H. Thierfelder и Klenk. Die Chemie der Cerebroside und Phosphatide, 1930.
H. Maclean. Lecithin and Allies substances, 1927.

Стероиды и витамин D.

- A. Windaus. Ergosterol.
Windaus, Werder и Lüttringhaus. Lieb. Ann. **499**, 188 (1932).
Schulzer. Biochem. Journ. **27**, 376 (1933).
Rosenheim. Biochem. Journ. **27**, 47 (1929).
Windaus, Goedel, Köser и Stein. Lieb. Ann. **483**, (1930).
K. Blunt and Rowan. Ultraviolet light and vitamin D.
G. Barger. Ergot and Ergotism. 1931.
Ella M. Salmonsén. Compilar Bibliographical Survey of vitamins 1660—1930.
Van Harreveld. Arch. Neerl. de Physic **18**, 139 (1933).
Ellis и Wells. The chemical action of ultraviolet rays, 1925.
A. Windaus и A. Lüttringhaus. Deut. Med. Woch. **58**, 1669 (1932).

Гормоны.

- F. Wadehn. Neue Forschungen auf dem Gebiete der Hormone.
I. R. Murlin. Metabolic Action of Insulin.
H. Jensen. The Chemical Study of Insulin, Science **75**, 615 (1932).
C. Rose. The Chemistry of Intermediary Metabolism.
C. Clauberg. Die weiblichen Sexualhormone, 1933.
P. Trendelenburg. Die Hormone, 1929.
I. Bauer. Innere Sekretion. 1927.
B. Harrow и C. Sherwin. The Chemistry of the Hormones 1933.
A. Girard. La Chimie des hormones sexuelles. Bull. Soc. Chim. Biol. **15**, 562 (1933).
R. Courrier. Les Hormones sexuelles femelles. Compt. rend. Soc. Biol. **25**, 1367 (1931).

Витамины.

- Randoin et Simmonet. Les données et les inconnues du problème alimentaire. 1927. II. La question des vitamines.
Эванс. Гормон роста и гонадостимулирующие гормоны переднего гипофиза.
W. Kollath. Die biologische Wirkungen der Vitamine und ihre Reihenfolge. Naturwissenschaften **21**, 537 (1933).
P. Karrer. Vitamine. Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich, 77 Jahrg. 1932.
L. S. Palmer. Carotinoids and Related Pigments. Am. Chim. Soc. Monograph, № 9 1932.
Н. А. Бессонов. Витамины. Новейшие достижения. Ленинград. 1930.
Успехи биологической химии. **1**, 5 (1934). VII 2,24, (1925).
M. P. Mazé. La nutrition minérale de la cellule vivante et les vitamines. Annales de la Institut Pasteur. **41**, 948 (1927).
H. C. Scherman and S. Smith. The Vitamins. New-York. 1930;
C. Funk. Vitamine. 1928.
Черкас. Витамины и авитаминозы (1927).
P. Karrer. The Chemistry of Vitamine A and C. Chem. Rev. **14**, 1 (1934).

Получение витаминных концентратов.

- Бессонов. Bull. Soc. Chim. biol. **4**, 83 (1922) (из зеленых листьев капусты).
Zilva. Biochem Journ. **18**, 182 (1924) (из лимонного сока).
Szent-Györgi. Bull. Soc. Chim. biol. **15**, 694 (1933) (из венгерского перца).
Tillmans, Hirsch и Vaubel. Zeit-Unt. Lebensmitt. **65**, 145 (1933) (из плодов шиповника).

ДЕВЯТАЯ ГЛАВА.

1. Классификация глюкоидов.

Многочисленные сцепления атомов углерода, представляющие собою оксополиалкоголи, т. е. содержащие кроме многих алкогольных гидроксильных групп одну оксогруппу, либо альдегидную, либо кетонную, были объединены обозначением „углеводы“, которые, согласно постановлению международного бюро по реформе биохимической номенклатуры ¹⁾ в настоящее время получили наименование глюкоидов. Глюкоиды (прежние сахараиды или углеводы) разделяются на 2 класса.

I. Озы, состоящие из сцепления трех, четырех, пяти, шести или семи атомов углерода, содержащие одну оксо-группу и такое же число алкогольных гидроксильных групп, сколько имеется в цепи атомов углерода за вычетом одного углерода с оксо-группой. Они подразделяются:

1) Простые озы, как-то: триозы, (кетозы и альдозы), тетразы (кетозы и альдозы), пентозы (кетозы и альдозы) гексозы (кетозы и альдозы), гептозы (кетозы и альдозы).

2) Метозы (альдозы и кетозы), содержащие метильную группу (апиоза, рамноза, фукоза, родеоза, дигиталоза, метилтиопентоза).

II. Озиды, представляющие либо сцепление двух, трех и т. д. оз между собою, либо сцепление оз с веществами неглюцидного типа, с так называемыми аглюконами.

1. Озиды первого рода называются голозидами (прежнее название они носили — полисахариды).

2. Озиды второго рода обозначаются гетерозидами (прежний термин — глюкозиды).

3. Полиозиды можно назвать сложные конденсированные полимерные голозиды (крахмал, гликоген, инулин, клетчатка).

ТАБЛИЦА 50.

1. Простые озы.

О з ы	Кетозы	Альдозы
Триозы	Диоксиацетон (глицерон) $\text{OHCH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2\text{OH}$	<i>d</i> - и <i>l</i> -глицероза (глицераль) $\text{OHCH}_2 - \text{CHOH} - \text{CHO}$

¹⁾ Bull. Soc. Chim. Biol. 5, 96 1923; 8, 1911, 1926; M. Bridel. Реформа номенклатуры в биологической химии; положение вопроса к концу 1923 года. G. Bertrand. Историческое резюме химии оз. Conférence de l'Union International de la chimie tenu a Liège du 14 au 20 sept. 1930. Bull. Soc. Chim. 47, 49, 50 (1931).

О з ы	Кетозы	Альдозы
Тетрозы	Эритрулоза $\text{ONCH}_2\text{—CHON—CO—CH}_2\text{OH}$	<i>d</i> - и <i>l</i> -эритроза и <i>d</i> - и <i>l</i> -треоза $\text{ONCH}_2\text{—CHON—CHON—CHO}$
		Апиоза $\text{ON}\cdot\text{CH}_2 > \text{CON—CHON—CON}$ $\text{ON}\cdot\text{CH}_2$
Пентозы		<i>d</i> - и <i>l</i> -арабиноза (8 изомеров) <i>d</i> - и <i>l</i> -ксилозы
	Кетопентозы (4 изомера) (не изолированы) $\text{ONCH}_2\text{—CHON—}$ $\text{—CHON—CO—CH}_2\text{OH}$	<i>d</i> - и <i>l</i> -рибозы; <i>d</i> - и <i>l</i> -лихтозы $\text{ONCH}_2\text{—CHON—CHON—}$ —CHON—CHO
		Альдометозы: Рамноза, фукоза $\text{CH}_3\text{—}$ —CHON—CHON—CHON— —CHON—CHO
		Дигиталоза (метоксиметил- пентоза) $\text{CH}_3\text{—CHON—CHON—}$ $\text{—CH(ONCH}_3\text{)—CHON—CHO}$, метил-тио пентоза (тиоальдо- метоза $\text{ONCH}_2\text{—CHON—}$ $\text{—CH(SCH}_3\text{)—CHON—CHO}$ (дрожжи)
Гексозы	<i>d</i> - и <i>l</i> -фруктозы, из 8 изомеров 5 известны; <i>d</i> - и <i>l</i> -сорбозы	<i>d</i> - и <i>l</i> -маннозы (из 16 изомеров 14 известны) <i>d</i> - и <i>l</i> -глюкозы; <i>d</i> - и <i>l</i> -идозы
	<i>d</i> — тагатоza $\text{ONCH}_2\text{—CHON—}$ —CHON—CHON—CO— $\text{—CH}_2\text{OH}$	<i>d</i> - и <i>l</i> -гулозы; <i>d</i> - и <i>l</i> -галактозы; <i>d</i> - и <i>l</i> -талозы
		<i>d</i> -алоза; <i>d</i> -альтроза
Гептозы	Седо-гептоза (2 изомера); Персейлоза $\text{ONCH}_2\text{—CHON—}$ CHON—CHON—CHON— $\text{—CO—CH}_2\text{OH}$	Глюко-гептоза (3 изомера); менно-гептоза; галактогептоза $\text{ONCH}_2\text{—CHON—CHON—}$ $\text{CHON—CHON—CHON—CHO}$

2. Голозиды.

Д и о з и д ы (дисахариды).

- I. Дипентозиды: диарабиноза $C_5H_9O_4-O-C_5H_9O_4$
- II. Пентогексозиды $C_5H_9O_4-O-C_6H_{11}O_5$: глюкоапиоза, галактоарабиноза, глюкоарабиноза, (вицианоза), глюкоксиллоза.
- III. Метилпентогексозиды $CH_3-C_5H_8O_4-O-C_6H_{11}O_5$: глюкорамноза.
- IV. Дигексозиды $C_6H_{11}O_5-O-C_6H_{11}O_5$.

Т и п А (с функционирующей альдогруппой) редуцирующий:
мальтоза, или α -глюкоза- α -глюкозид; лактоза, или β -глюкоза- β -галактозид;
мелибиоза, или β -глюкоза- α -галактозид; гентибиоза, или β -глюкоза- β -глюкозид; целлобиоза, или β -глюкоза- β -глюкозид.

Т и п В (с нефункционирующей альдогруппой, не редуцирующий):
сахароза, или γ -фруктоза- α -глюкозид; трегалоза, или α -глюкоза- α -глюкозид; изотрегалоза, или β -глюкоза- β -глюкозид.

Т р и о з и д ы (трисахариды).

Т и п А (редуцирующие триозиды):
а) пентометозозиды: рамниноза (состоит из глюкозы, рамнозы и рамнозы),
робиноза (состоит из галактозы, рамнозы и рамнозы), б) тригексозиды: маннотриоза (состоит из глюкозы, галактозы и галактозы).

Т и п В (нередуцирующие триозиды):
рафиноза (состоит из галактозы, глюкозы и фруктозы); мелицитоза (состоит из глюкозы, глюкозы и фруктозы); гентианоза (состоит из фруктозы, глюкозы и глюкозы).

Т е т р о з и д ы.

Т и п В (нередуцирующие тетрозиды):
Стахиоза (состоит из фруктозы, глюкозы, галактозы и галактозы).

3. Полиозиды.

- | | |
|-----------------------------------|-----------|
| 1. Пентозаны $(C_5H_8O_4)_n$: | Арабан |
| 2. Метилпентозаны | Ксилан |
| 3. Гексозаны $(C_6H_{10}O_5)_n$: | Рамнан |
| а) декстрозаны | Декстрин |
| | Крахмал |
| | Целлюлоза |
| | Лихенин |
| | Декстран |
| | Глюкоген |
| б) левулозаны | Инулин |
| с) маннозаны | Маннан |
| д) галактозаны | Галактан |

2. Физические свойства оз.

Озы обладают слабо кислотными свойствами. L. Michaelis и P. Rona¹⁾ дают следующие константы диссоциации при 18°:

Глюкоза	$6,6 \cdot 10^{-13}$	Лактоза	$6,1 \cdot 10^{-13}$
Фруктоза	$9,0 \cdot 10^{-13}$	Уксусная кислота	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Галактоза	$5,2 \cdot 10^{-13}$	Масляная кислота	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Манноза	$10,9 \cdot 10^{-13}$	Молочная кислота	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Сахароза	$2,4 \cdot 10^{-12}$	Синильная кисл. .	$4,7 \cdot 10^{-10}$
Мальтоза	$18,0 \cdot 10^{-13}$		

Подобно спиртам, образующим алкоголяты, озы способны давать соединения с металлами, каковые применяются в сахарной промышленности для очистки сахарозы от примесей при посредстве сахаратов стронция или кальция. Фруктоза дает нера-

¹⁾ Biochem. Zeit. 49, 232 (1913).

створимый ф
однако, весь
множество п
Из физич
мутаротация
углеродов и

О 3

d-глюкоза . . .
d-галактоза . . .
d-манноза . . .
d-фруктоза . . .
d-ксилоза . . .
d-ликсоза . . .
d-арабиноза . . .
l-рамноза . . .

Практичес
личных оз. В

Сах
Фру
Инв
Глю
Кси
Мал

3.

1. Монозы
ствий неболь
новление ок
зеркала (фун
2. При ки
падает крас
группы).

3. При на
пропиоловой
синяя окрас
монозы.

4. Реакци
ствий конц.
или 5-оксим

¹⁾ Amer. J.

створимый фруктозат кальция. Сахараты щелочных металлов, однако, весьма неустойчивы ■ распадаются с разложением на множество продуктов.

Из физических свойств оз весьма характерны ротация и мутаротация, которые обусловлены наличием асимметрических углеродов и текучести циклического строения.

ТАБЛИЦА 51.

Ротация оз.

О з ы	Мол. вес	Формула	Удельное вращение ■ водном растворе		
			α-форма	Постоян- ное вра- щение	β-форма
d-глюкоза	180	$C_6H_{12}O_6$	+ 113,4	+ 52,2	+ 19,0
d-галактоза	180	$C_6H_{12}O_6$	+ 144,0	+ 80,5	+ 52,0
d-манноза	180	$C_6H_{12}O_6$	+ 34,0	+ 14,6	- 17,0
d-фруктоза	180	$C_6H_{12}O_6$	- 21,0	- 92,0	- 133,5
d-ксилоза	150	$C_5H_{10}O_5$	+ 92,0	+ 19,0	- 20,0
d-лихсоза	150	$C_5H_{10}O_5$	+ 5,5	- 14,0	- 36,0
d-арабиноза	150	$C_5H_{10}O_5$	- 54,0	- 105,0	- 175,0
l-рамноза	164	$C_6H_{12}O_5$	- 7,7	+ 8,9	+ 54,0

Практический интерес представляет оценка сладости различных оз. Bierter, Word и Wahlin ¹⁾ приводят следующие данные:

Сахароза	100,0	Рамноза	32,5
Фруктоза	173,3	Галактоза	32,1
Инверт	130,0	Рафиноза	22,6
Глюкоза	74,3	α-лактоза	16,0
Ксилоза	40,0	β-лактоза	более 100
Мальтоза	32,5		

3. Качественные реакции на глюкоиды.

1. Монозы с аммиачным раствором окиси серебра ■ присутствии небольшого количества едкого натра вызывают восстановление окиси серебра до металла с образованием серебряного зеркала (функция альдо и кетогруппы).

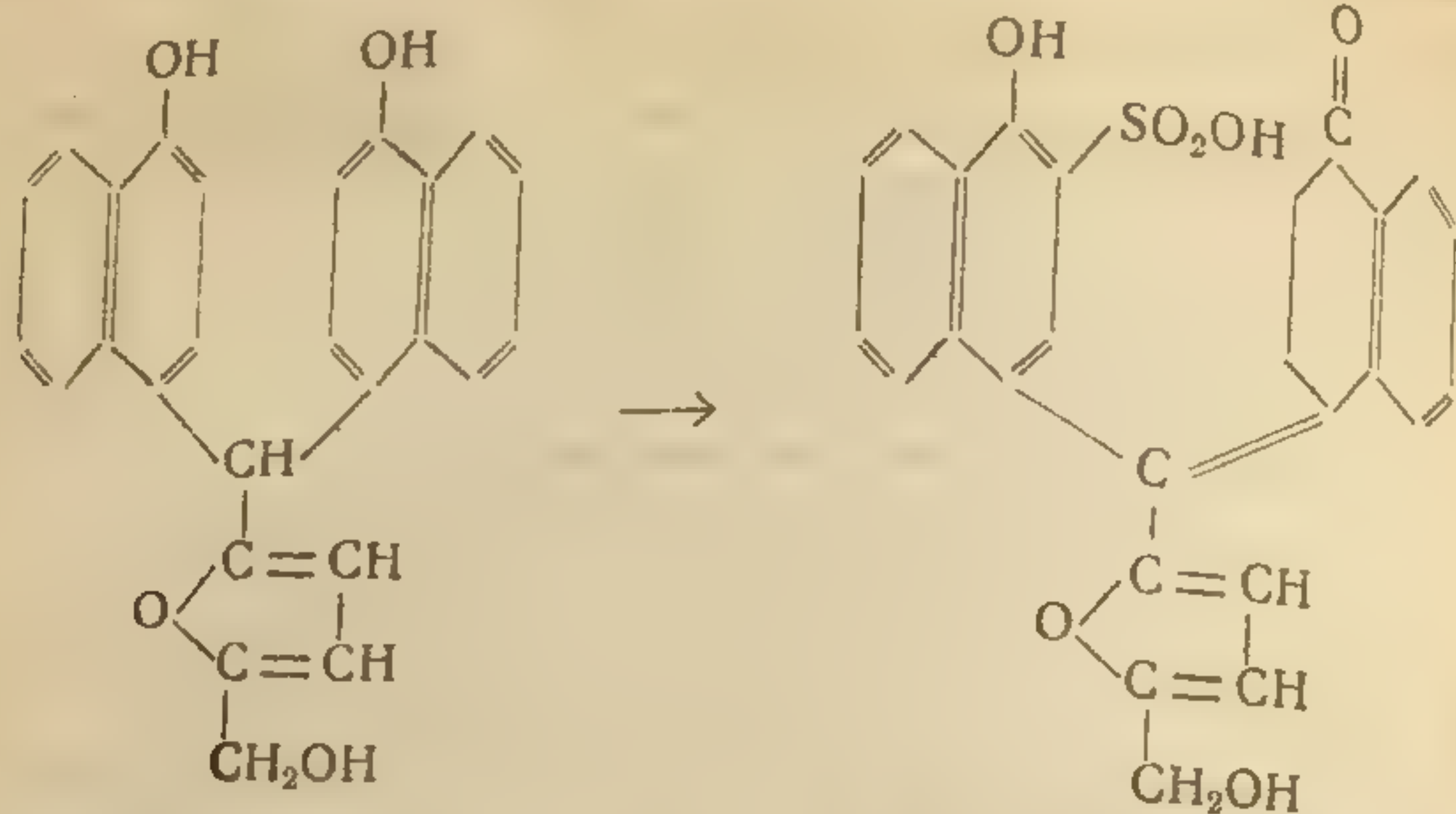
2. При кипячении раствора озы с жидкостью Феллинга выпадает красный осадок закиси меди (функция альдо и кетогруппы).

3. При нагревании со щелочным раствором ортонитрофенилпропиоловой кислоты: $NO_2 - C_6H_4 - C \equiv C - COOH$, образуется синяя окраска (индиго), редукция посредством оксогруппы монозы.

4. Реакция Молиша состоит в том, что из сахара при действии конц. H_2SO_4 сначала образуется фурфураль (из пентоз) или 5-оксиметилфурфураль (из гексоз), ■ затем с α-нафтолом

¹⁾ Amer. Journ. Physiol. 73, 387 (1925).

они дают лейкосоединение триарилметанового производного, которое по окислении переходит в краситель (H. Brederek)¹⁾.



5. Реакция Селиванова-Оффнера. Фруктоза дает с реактивом Оффнера (60 куб. см HCl, уд. в. 1,19; 30 куб. см воды; 0,05 г резорцина до 100 куб. см) красно-фиолетовое окрашивание при наличии 1 мг, тогда как для открытия глюкозы нужно ее взять в 200 раз больше.

6. Реакция Биалля. Пентозы дают с фенолом или орсином и FeCl₃ — зеленое окрашивание, тогда как глюкоза и лактоза ведут себя отрицательно.

7. Тимол в присутствии серной кислоты дает синее окрашивание с глюкозой (Tillmans).

8. Тринитрофенол дает с глюкозой желтокрасное окрашивание в присутствии NaHO (Шахкельдиан).

9. 0,1 %-ый раствор желчи, в присутствии серной кислоты, дает с глюкозой пурпуровое окрашивание.

10. Фруктоза в присутствии HCl и спиртового раствора дифениламина дает красный пигмент, растворимый в изоамиловом спирте. Реакция эта применяется для колориметрического определения фруктозы.

11. Метаванадат аммония в 10% растворе соды дает при нагревании с раствором глюкозы в последующей нейтрализации HCl зеленое окрашивание.

12. При кипячении раствора глюкозы с 0,005-нор. раствором калийферицианида K₄Fe(CN)₆ в присутствии соды образуется калийфероцианид, осаждаемый раствором серно-кислого цинка. После растворения осадка в кислоте и прибавления KJ, его можно титровать с тиосульфатом (способ Hagedorn-Jensen'a).

13. Метилфенилгидразин дает с кетозами окрашенные озоны, а с альдозами бесцветные гидразоны (Neuberg).

14. Кетозы после обработки бромной водой, не утрачивают редуцирующей способности, у альдоз она исчезает. Кетозы не изменяются от действия 32% азотной кислоты, альдозы превращаются в дикарбоновые кислоты.

15. Раствор альдозы, по прибавлении резорцина и насыщении хлористоводородным газом, оставляют стоять 12 часов, затем

¹⁾ H. Brederek. Ber. deut. chem. Ges. (1931). 65, 1110 (1932).

прибавляют едкого натра и несколько капель жидкости Феллинга, при нагревании получается красно-фиолетовое окрашивание (E. Fischer).

16. Пентозы дают вишнево-красное окрашивание при нагревании с соляной кислотой и флороглюцином; эта реакция получается также с глюкуроновой кислотой. При дистилляции пентоз с 12%-ой HCl по Толленсу, лучше всего в присутствии насыщенного раствора поваренной соли, отгоняется фурфураль, который окрашивает бумажку, смоченную раствором уксусно-кислого анилина, в красный цвет. Метилфурфураль из метоз (метилпентоз) окрашивает анилиновую бумажку в желтый цвет. Погон, содержащий фурфураль, дает осадки с флороглюцином и с барбитуровой кислотой.

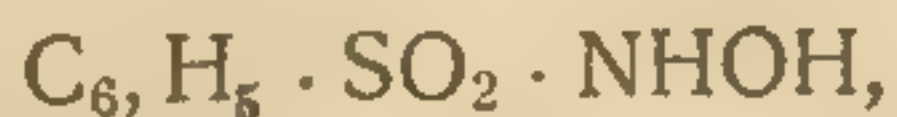
17. Реакция Ekkert'a на фруктозу. Порошок фруктозы смешивают с несколькими каплями 8%-ого едкого натра и прибавляют 0,5 г твердого NaHO; вокруг щелочи появляется кроваво-красная окраска.

18. При кипячении гексоз с 20%-ой HCl образуется левулиновая кислота.

19. При выпаривании галактозы с HNO₃ образуется слизевая кислота.

20. При выпаривании глюкозы с HNO₃ она окисляется в сахарную кислоту, дающую трудно растворимую калиевую соль.

21. Ксилоза с HNO₃ превращается в ксилоновую кислоту, дающую трудно растворимую кадмиевую соль. Обнаруживая редуцирующую способность, свойственную альдегидной или кетонной группе, озы, однако, не показывают многих реакций, характерных для альдегидов. Например, они не дают соединения с бисульфитом натрия, не окрашивают фуксино-сернистой кислоты, ведут себя отрицательно по отношению к бензсульфогидроксамовой кислоте:



дающей в присутствии FeCl₃ интенсивное красное окрашивание, вследствие наличия комплекса



В виду этого нужно допустить, что альдегидная группа в озах находится в замаскированном или заблокированном состоянии, из которого она освобождается реактивами одного рода, например, жидкостью Феллинга, и не освобождается реактивами другого рода, вроде фуксиносернистой кислоты и бензсульфогидроксамовой кислоты. Как мы увидим далее, озы могут существовать в двоякой форме — в виде ациклического соединения с активной альдегидогруппой или в виде гетероцикла.

22. Реакция Фентона. Кетозы окрашиваются в пурпуровый цвет при действии эфира, насыщенного бромисто-водородным газом (HBr).

23. Реакция Betti на кетозы состоит в применении β-нафтил-α-фенил-аминометана, дающего красное окрашивание с фруктозой и сорбозой.

24. Чувствительным реактивом на альдегиды, не дающим реакции с кетонами, является диметилдигидрорезорцин (Weinberger).

25. Реакция Bosc состоит в том, что *o*-динитробезол в алкогольном растворе дает с редуцирующими сахарами в присутствии щелочи фиолетовую *o*-хиноидную соль¹⁾.

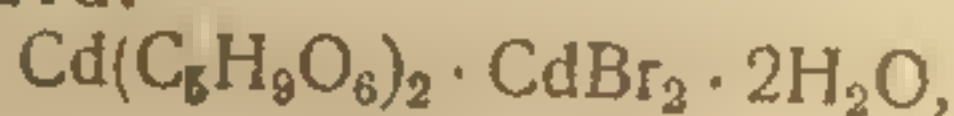
26. Реакция Ventre²⁾ на сахара заключается в том, что смесь конц. H_2SO_4 и нитробензола с алкогольным раствором молибдата аммония дает окраску уже при наличии 0,02 мг сахара, например, с 10 куб. см 0,000001%-ого раствора.

27. Нитро-хромовая реакция для различения первичных и вторичных спиртов и глюкоидов (Agulhon'a)³⁾.

Реактив состоит из 3 капель 5%-ого раствора хромата калия и 5 куб. см HNO_3 (1:2). Он дает синее или синефиолетовое окрашивание через 3—5 минут с сахарами, формальдегидом и оксикислотами (молочная, винная).

Полисахариды не дают реакции.

28. Ксилоза может быть идентифицирована в виде кадмий-бромидкадмийксилоната:



имеющего

$$[\alpha]_D^{25} = +18^\circ.$$

29. Для обнаружения моноз в присутствии редуцирующих биоз Barfoed применил реактив, состоящий из ацетата меди и уксусной кислоты; этот реактив редуцируется только монозами.

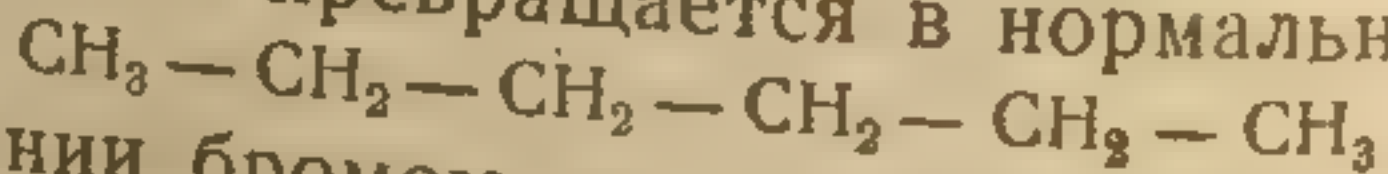
К. Tauber заменил уксусную кислоту молочной кислотой; количество образующейся закиси меди он учитывает по окраске, вызываемой ею с раствором молибдата. Этот метод позволяет открыть 0,0025 мг глюкозы в присутствии лактозы.

Для анализа сахаров было применено их избирательное отношение к микроорганизмам. *Proteus vulgaris*, разрушая глюкозу, оставляет в неприкосновенности фруктозу и сахарозу. *Monilia Krusei* наоборот сбраживает фруктозу и не трогает сахарозы. *Proteus* не атакует маннозу, мальтозу, сахарозу, лактозу, арабинозу и ксилозу. *Saccharomycetes marxianus* и *Monilia tropicalis* сбраживают мальтозу⁴⁾.

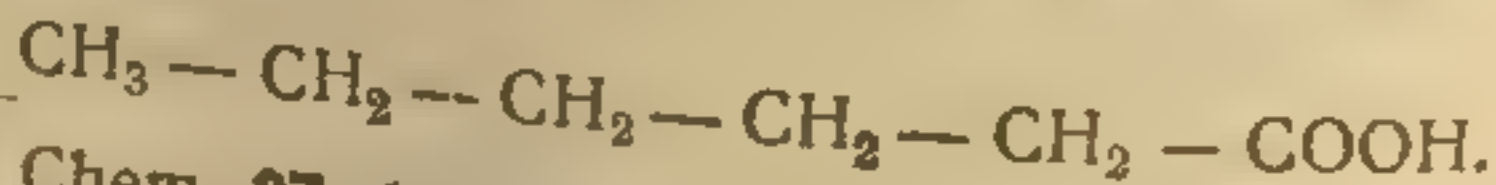
4. Химическая характеристика оз.

Ближайшая характеристика оз дается следующими реакциями:

1. Они могут быть восстановлены до углеводов нормального строения; например, глюкоза, при нагревании с иодистоводородной кислотой превращается в нормальный гексан:



При окислении бромом и последующей редукции посредством H_2 из глюкозы образуется через несколько часов нормокапроновая кислота:



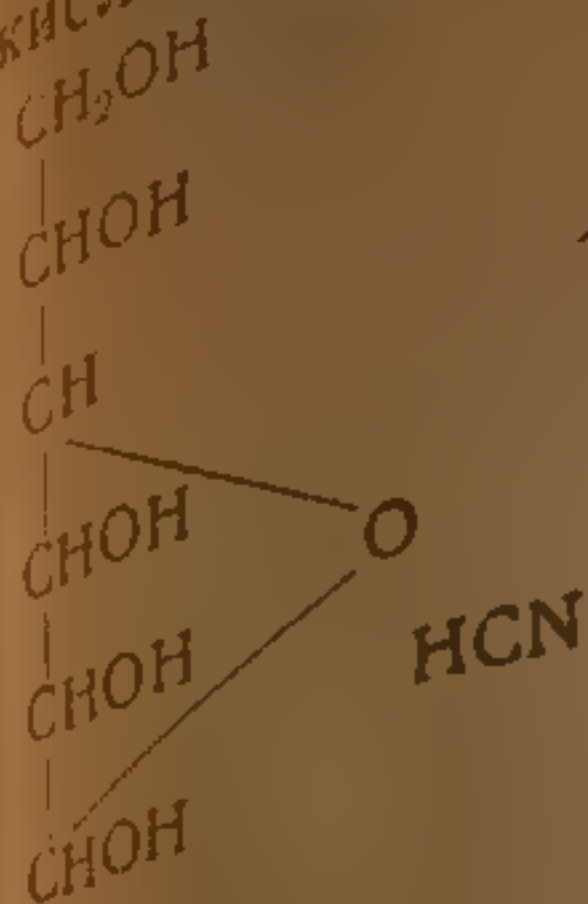
¹⁾ Zeit. analyt. Chem. **87**, 110 (1932).

²⁾ Microchemie. **8** (14), 167 (1934).

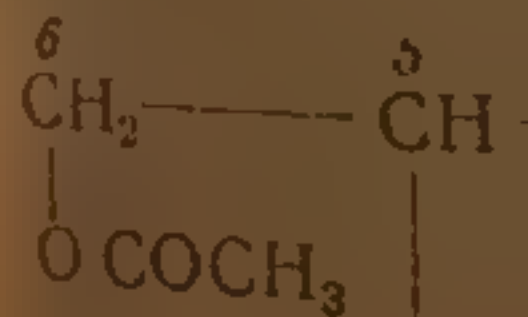
³⁾ Bull. I. Soc. Chim. **9**, 881 (1911).

⁴⁾ V. Harding и Th. Nicholson. Biochem. Journ. **27**, 1082, (1933); Castellani и Taylor. Там же. **16**, 655 (1922); Mc-Leod. Physiol. Rev. **1**, 208 (1921); Host и Hatlethod. Journ. biol. Chem. **42**, 347 (1920).

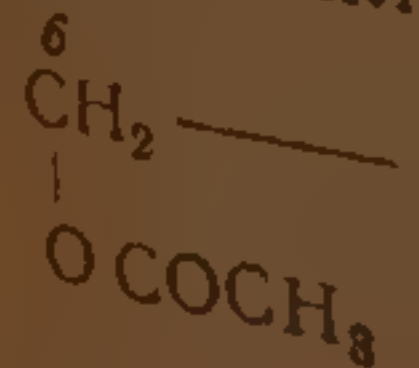
Одновременно
норгептиловой к
кислоты из *d*-фру



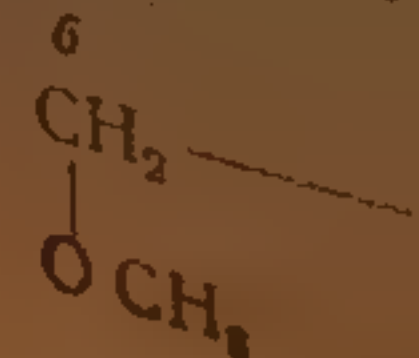
2. С хлоранги
озы ведут себя ка
При действии у
образуется смесь



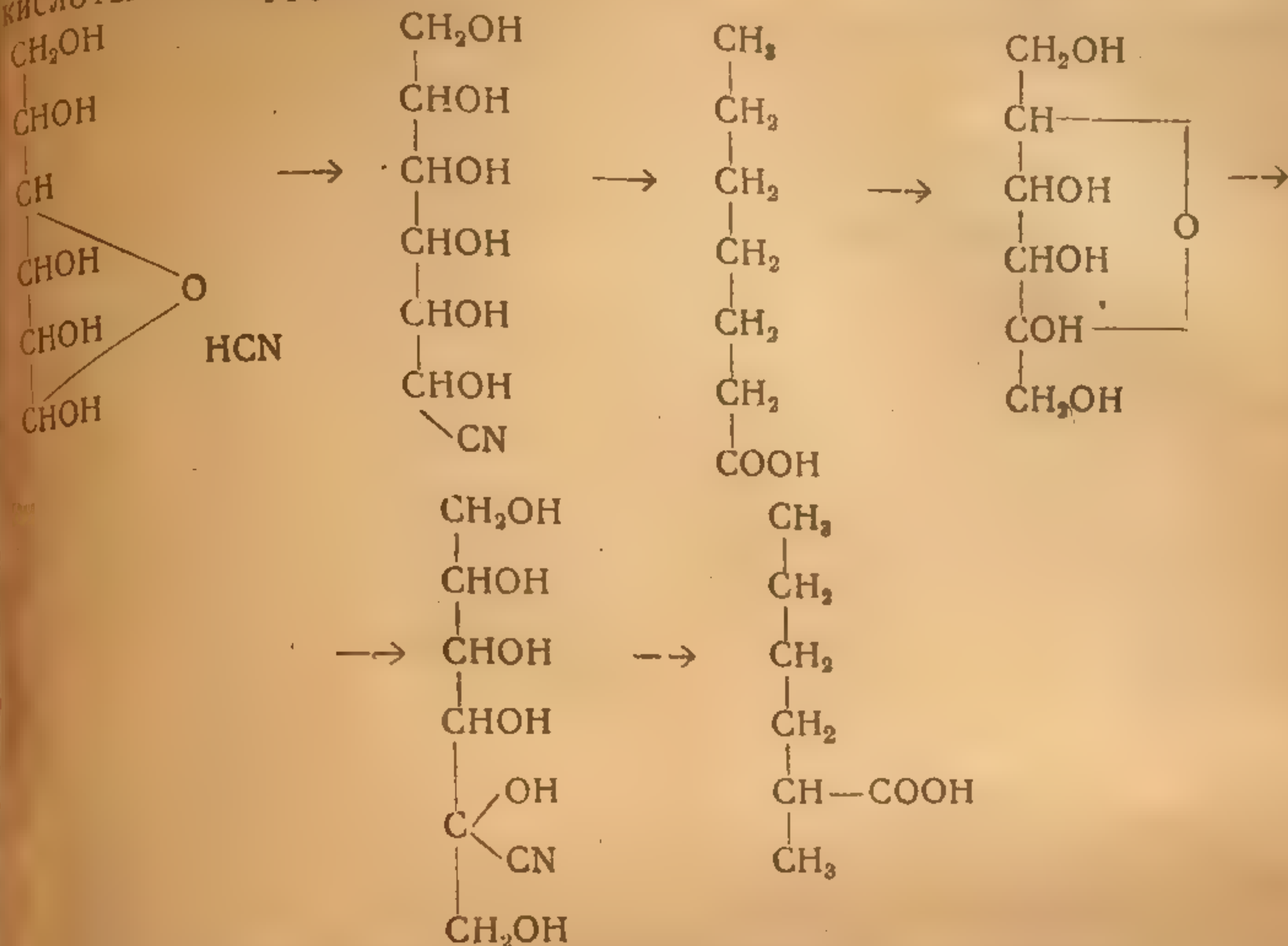
При действии
татов α и β об
тельная группа
а другие ацетил



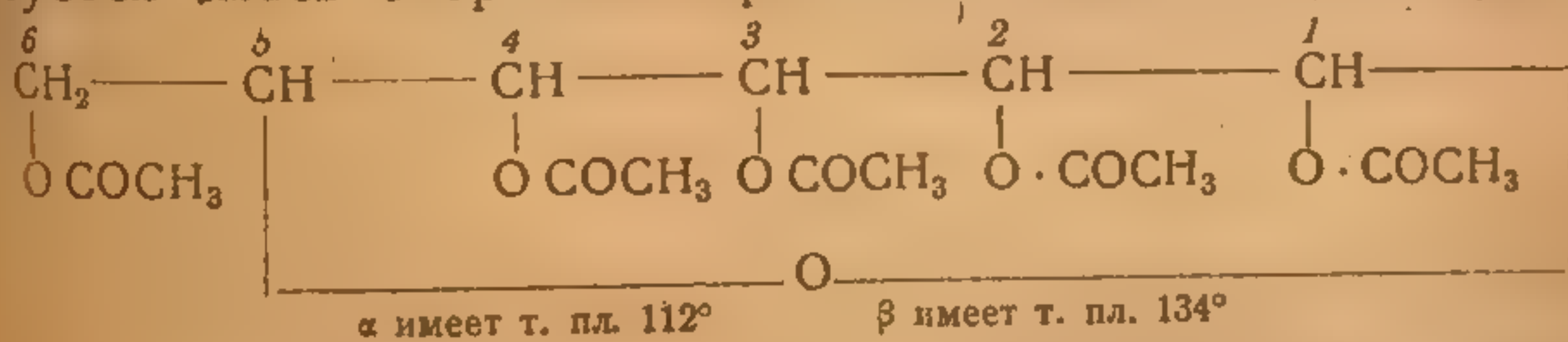
С диметилсу
глюкозы образу
глюкозы:



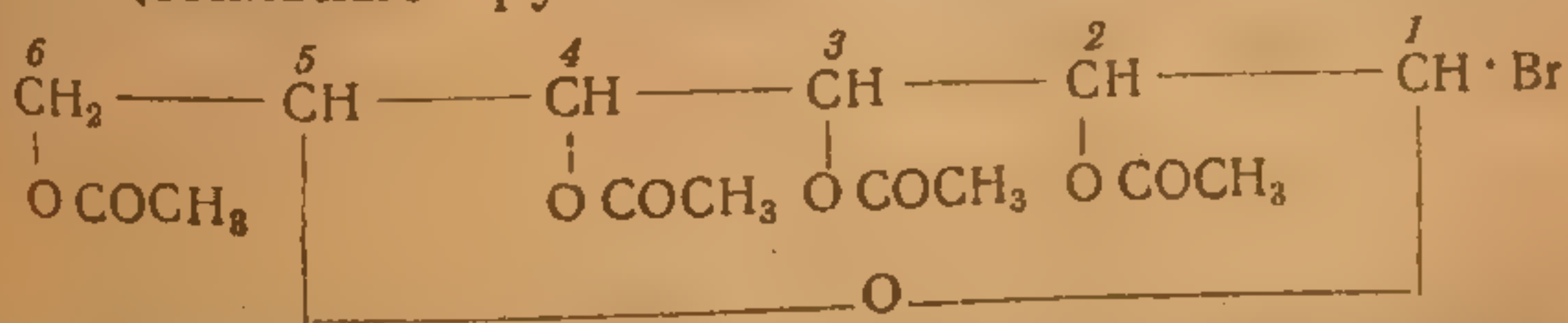
Одновременное действие HCN и HJ приводит к образованию норгептиловой кислоты из *d*-глюкозы и метилнорбутилуксусной кислоты из *d*-фруктозы.



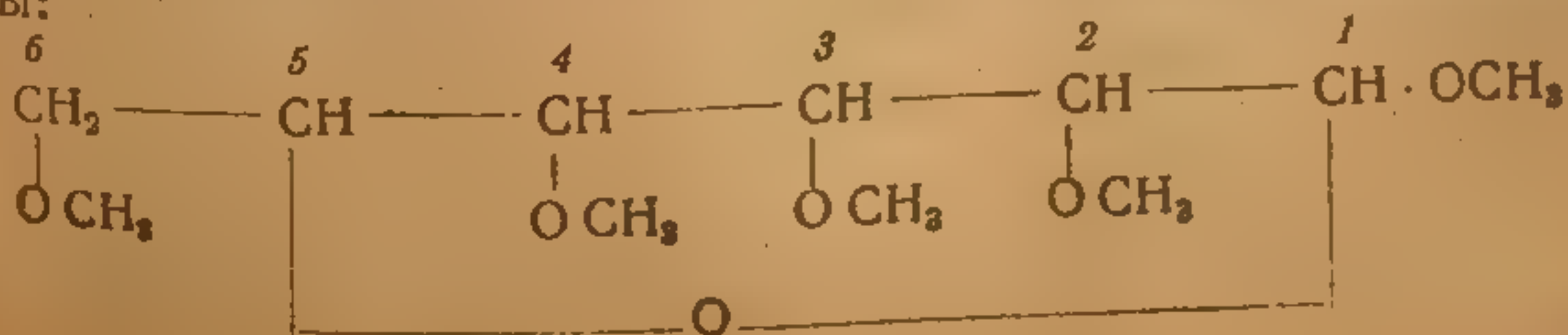
2. С хлорангидридами и ангидридами органических кислот глюкоза ведет себя как соединения, содержащие алкогольные группы. При действии уксусного ангидрида и пиридина на глюкозу образуется смесь стереоизомерных пентаацетатов, α и β .



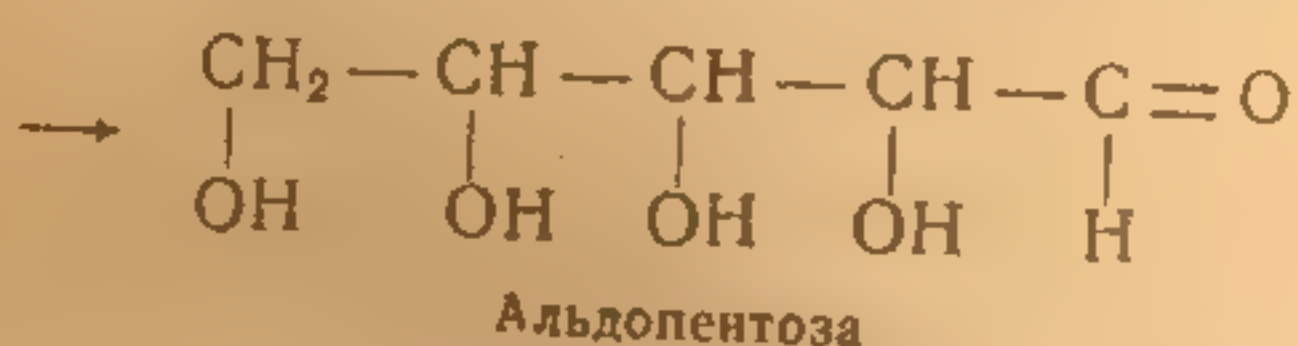
При действии HBr в ледяной уксусной кислоте из пентаацетатов α и β образуется β -ацето-бром-глюкоза, при чем ацетильная группа при углероде 1 замещается атомом брома, а другие ацетильные группы не замещаются бромом.



С диметилсульфатом спиртовые группы глюкозы метилируются: из глюкозы образуется смесь α и β метилглюкозидов тетраметил-глюкозы:



3. С гидроксиламином альдозы образуют оксимы, которые при действии уксусного ангидрида превращаются в ацетилсоединенные нитрилы. После отщепления HCN и ацетилсоединенный низший гомолог озы, например, из глюкозы таким путем получается пентоза (Реакция Воля)¹⁾.


$$\begin{array}{c} \text{—} \rightarrow \text{ONCH}_2 - \text{CHON} - \text{CHON} - \text{CHON} - \text{CHON} - \text{COOH} \\ \text{Глюконовая кислота} \end{array}$$
$$\text{OHCH}_2 - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHO}$$

Фенил-гидразон глюкозы

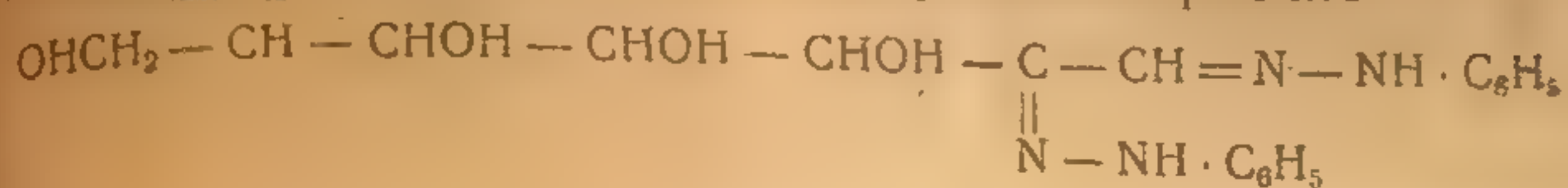
$$\text{ONCH}_2 - \text{CHON} - \text{CHON} - \text{CHON} - \text{CO} - \text{CHO}$$

Глюкозон

Глюкозон
1) Zemplen и Kiss. Ber. deut. chem. Ges. 65, 165 (1927)
510

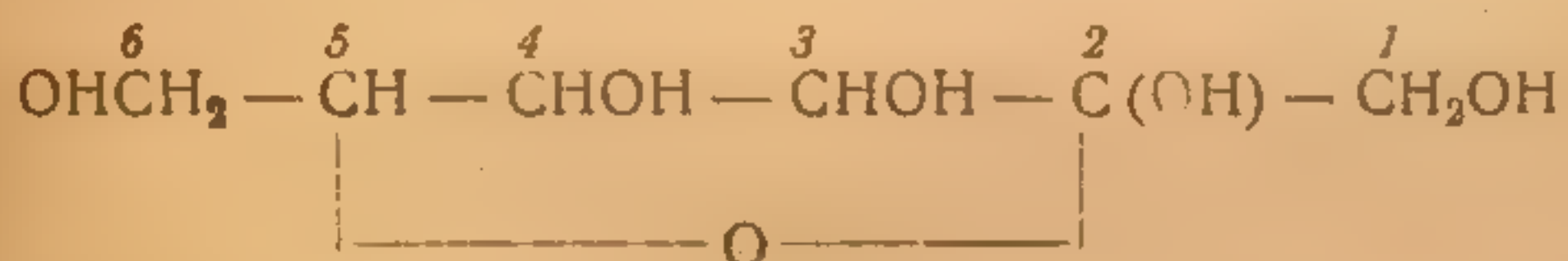
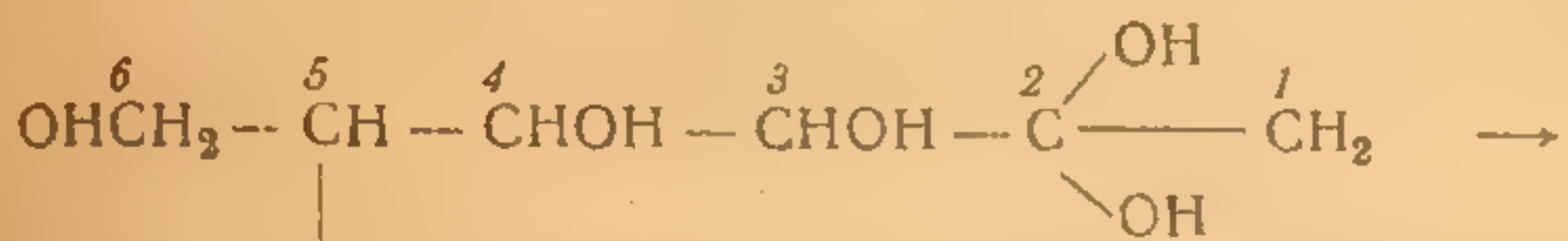
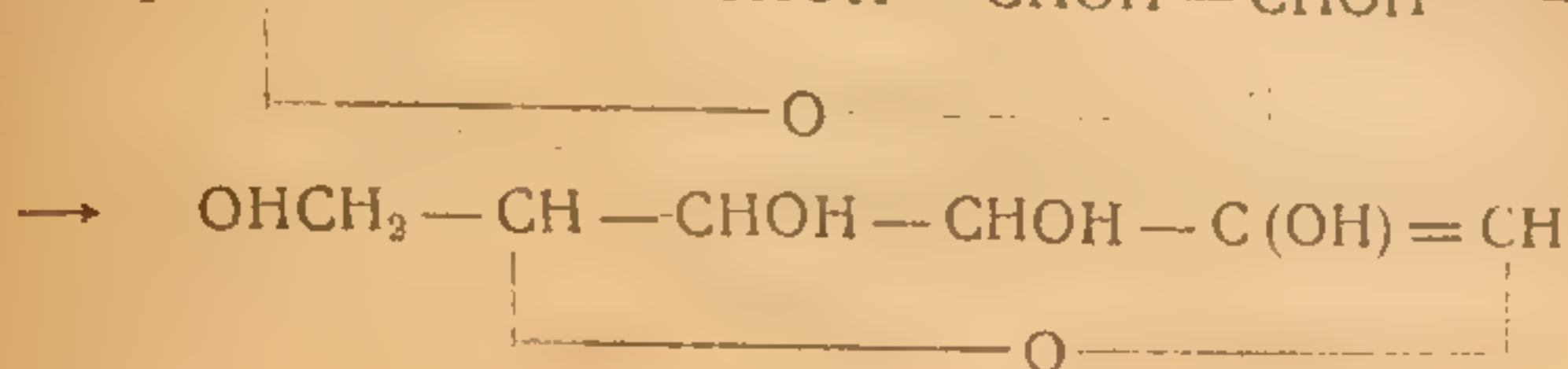
При каталитическом превращении фруктозы под влиянием бактерий в постоянную составную рослей.

Фенилозазон глюкозы имеет следующее строение:

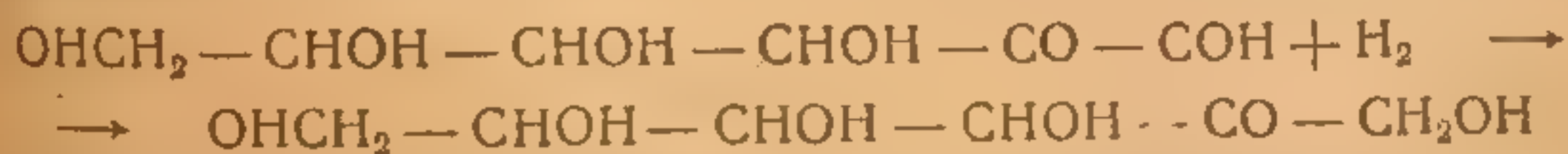


5. Переходы от альдоз к кетозам и от одной конфигурации к другой.

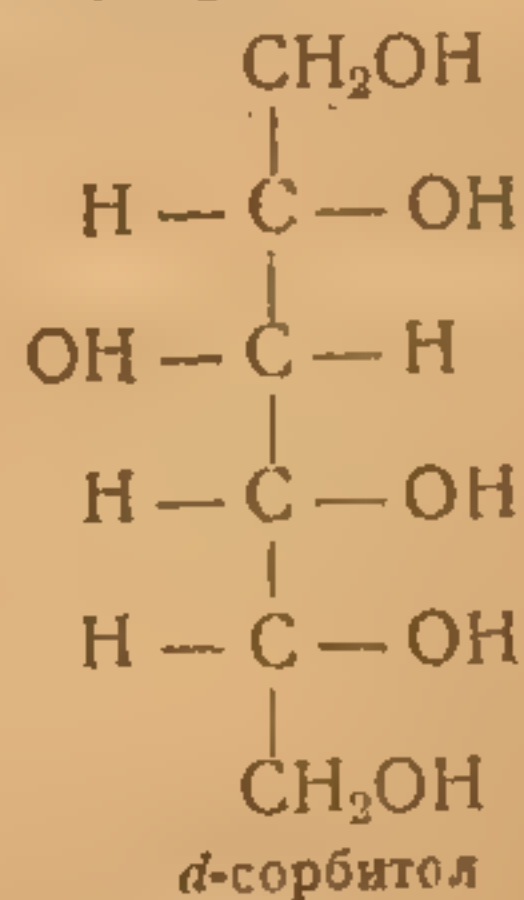
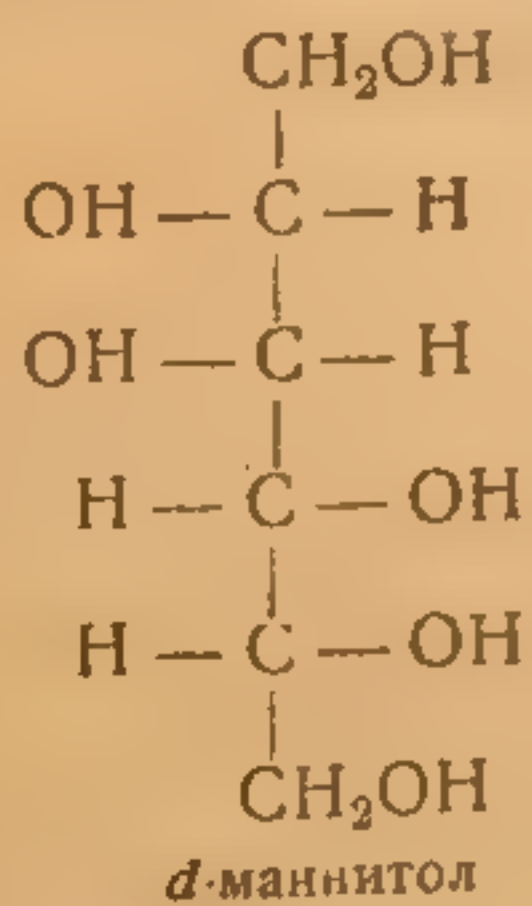
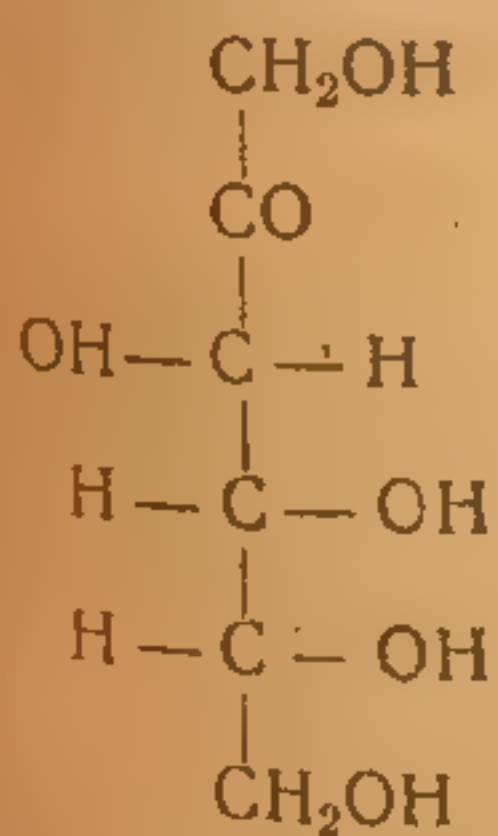
1. Глюкоза при нагревании в пиридине или в хинолине переходит во фруктозу



2. Глюкозон, получаемый при окислении глюкозы перекисью водорода в присутствии солей закиси железа, при редукции дает фруктозу



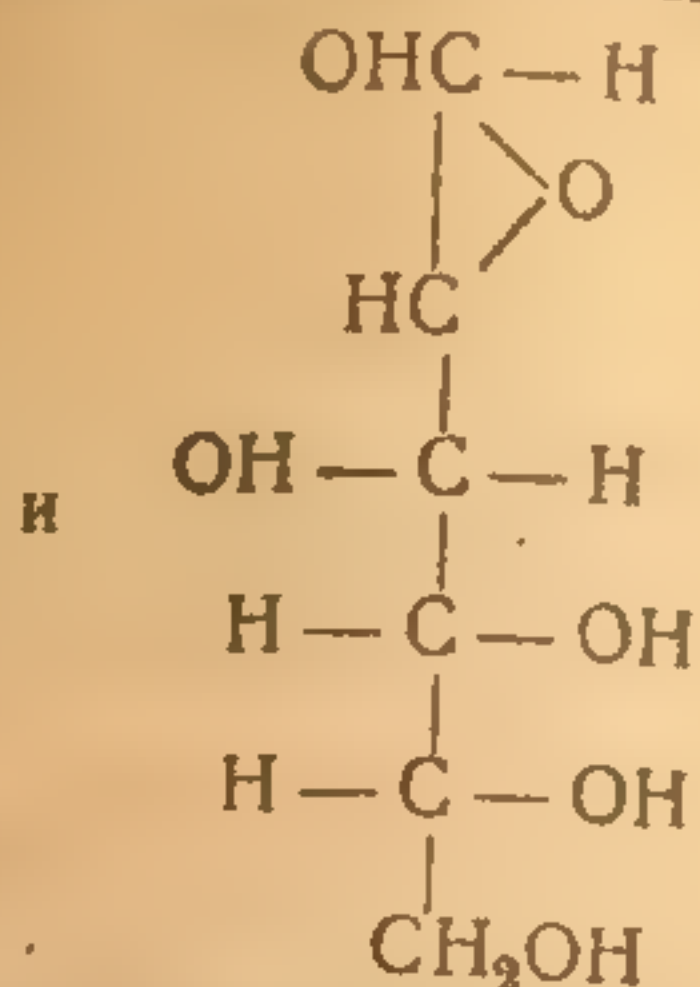
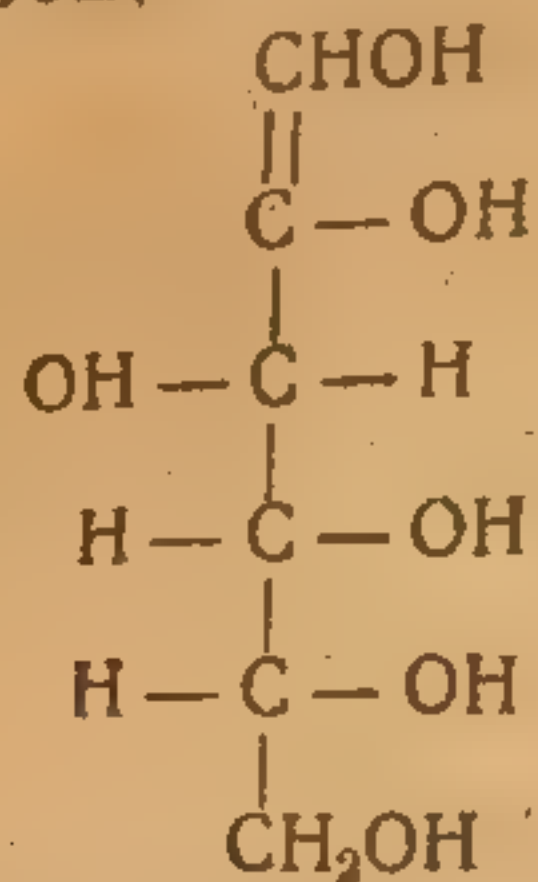
3. *d*-фруктоза, при редукации, дает два изомерных глюко-
алкоголя, *d*-маннитол (маннит) и *d*-сорбитол (сорбит).



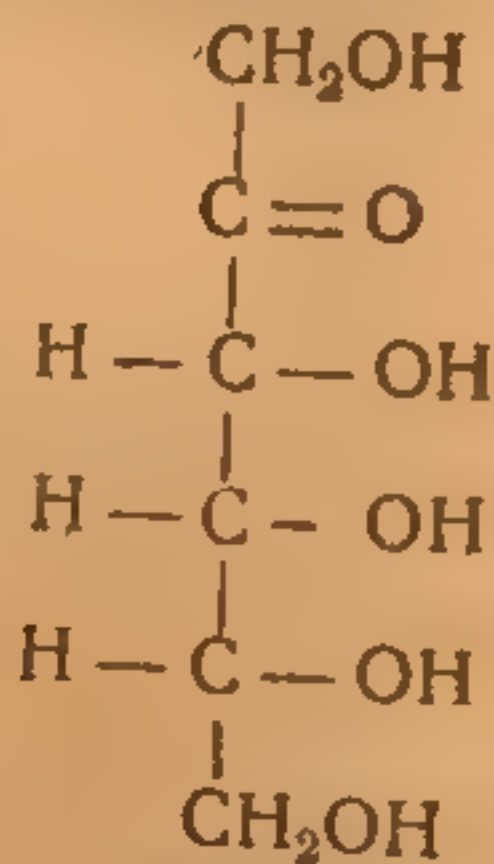
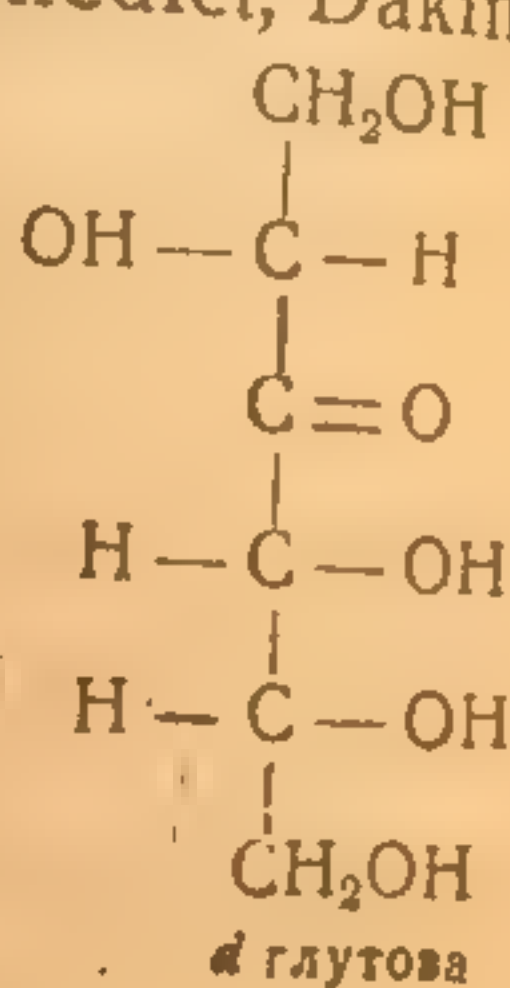
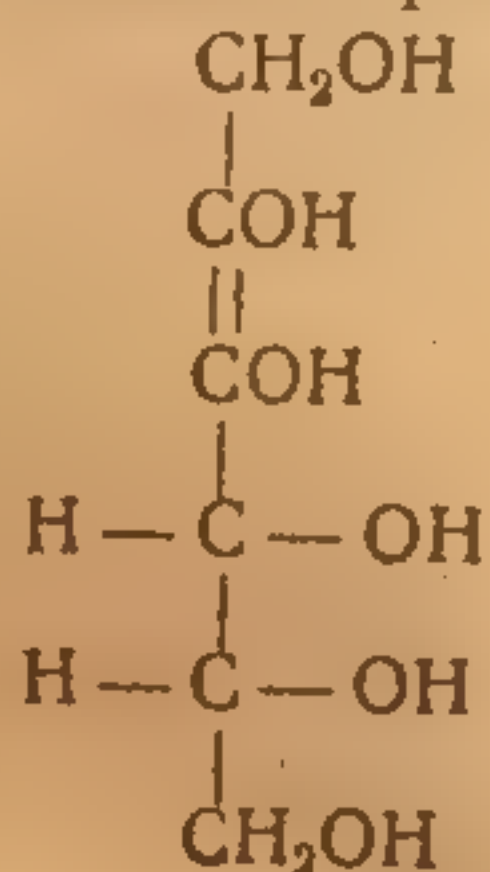
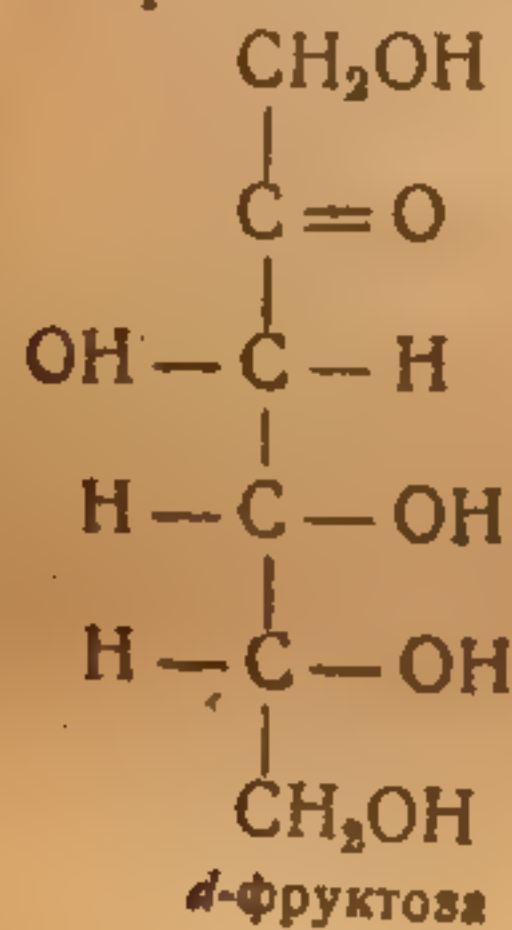
При каталитической гидрогенизации *d*-маннитол и *d*-сорбитол превращаются в *d*-маннозу и *d*-сорбозу.

Превращение фруктозы в *d*-маннитол совершается в природе под влиянием бактериальных редукций; маннитол представляет постоянную составную часть силосных кормов и морских водорослей.

Взаимные превращения *d*-глюкозы, *d*-маннозы и *d*-фруктозы обусловлены общностью энольной и этиленоксидной формы:

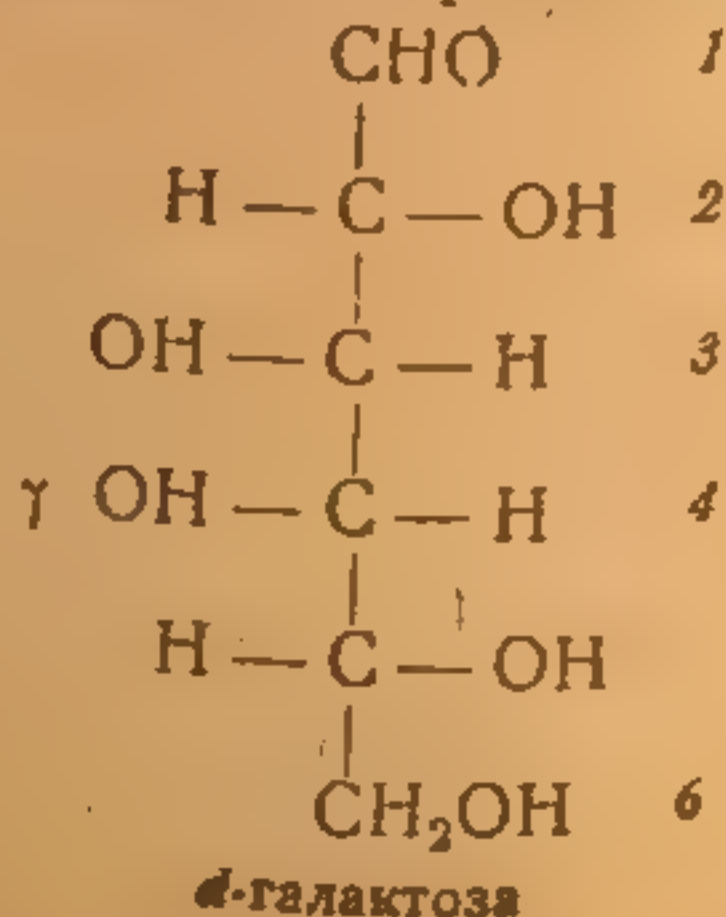
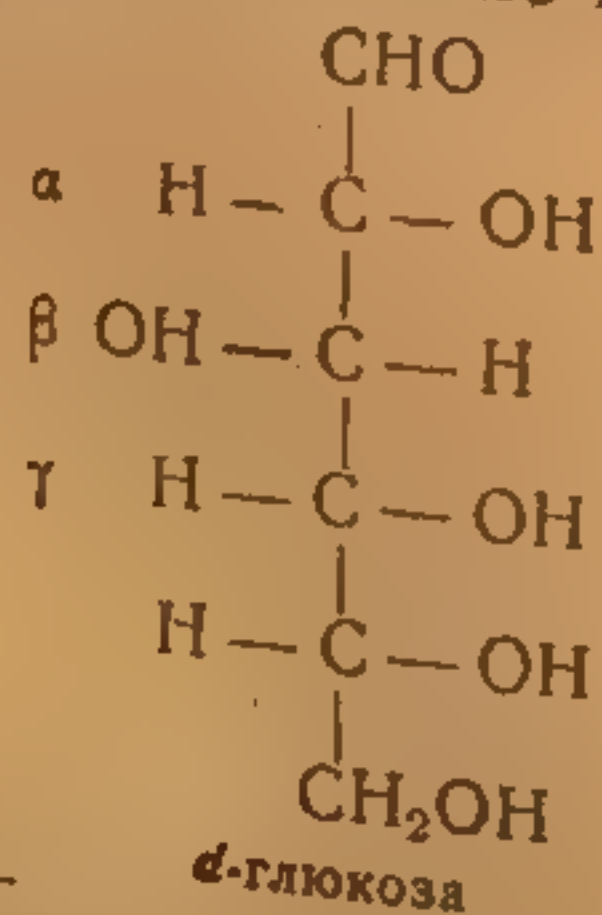


4. *d*-фруктоза может испытать перегруппировку в *d*-глютозу при посредстве второй энольной формы (Benedict, Dakin, West)¹⁾



5. *d*-галактоза в растворе динатрийфосфата превращается в смесь *d*-галактозы, *d*-талозы, *d*-тагатозы, *d*-сорбозы и *d*-гальтозы.

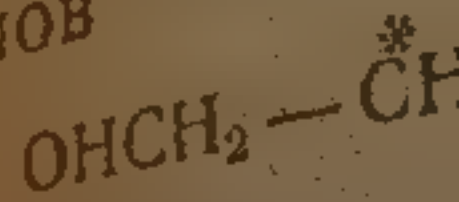
6. Переход от глюкозы к галактозе in vitro под влиянием щелочей не был осуществлен в виду различия в конфигурации 4-го или γ-углеродного атома; перегруппировка конфигурации возможна, повидимому, только при атомах углерода α и β (или 2 и 3).



¹⁾ Journ. Biol. Chem. 68, 1 (1926)

6. Озоалкоголи. Озы представляю кетоны. При действии бактерий, тканевых глюкоза в присутствии алкоголя того же алкильной группы реагирует за собой в сорбитол и маннитол. Асимметрических центров в фруктозе 3.

Однако часть асимметрических центров в фруктозе вступает в реакцию с альдо-кетосами.



Озиды могут быть азотной кислоты и двух кетоз, соответствующих фруктозе.

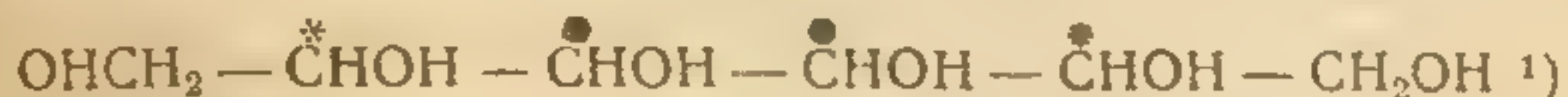
Сорбозная бактерия направляет углерод 2; она присутствует именно в *l*-сорбозе превращения не имеют.

¹⁾ Асимметрические — точками.

6. Озоалкоголи и озокислоты (Озитолы и озакиды).

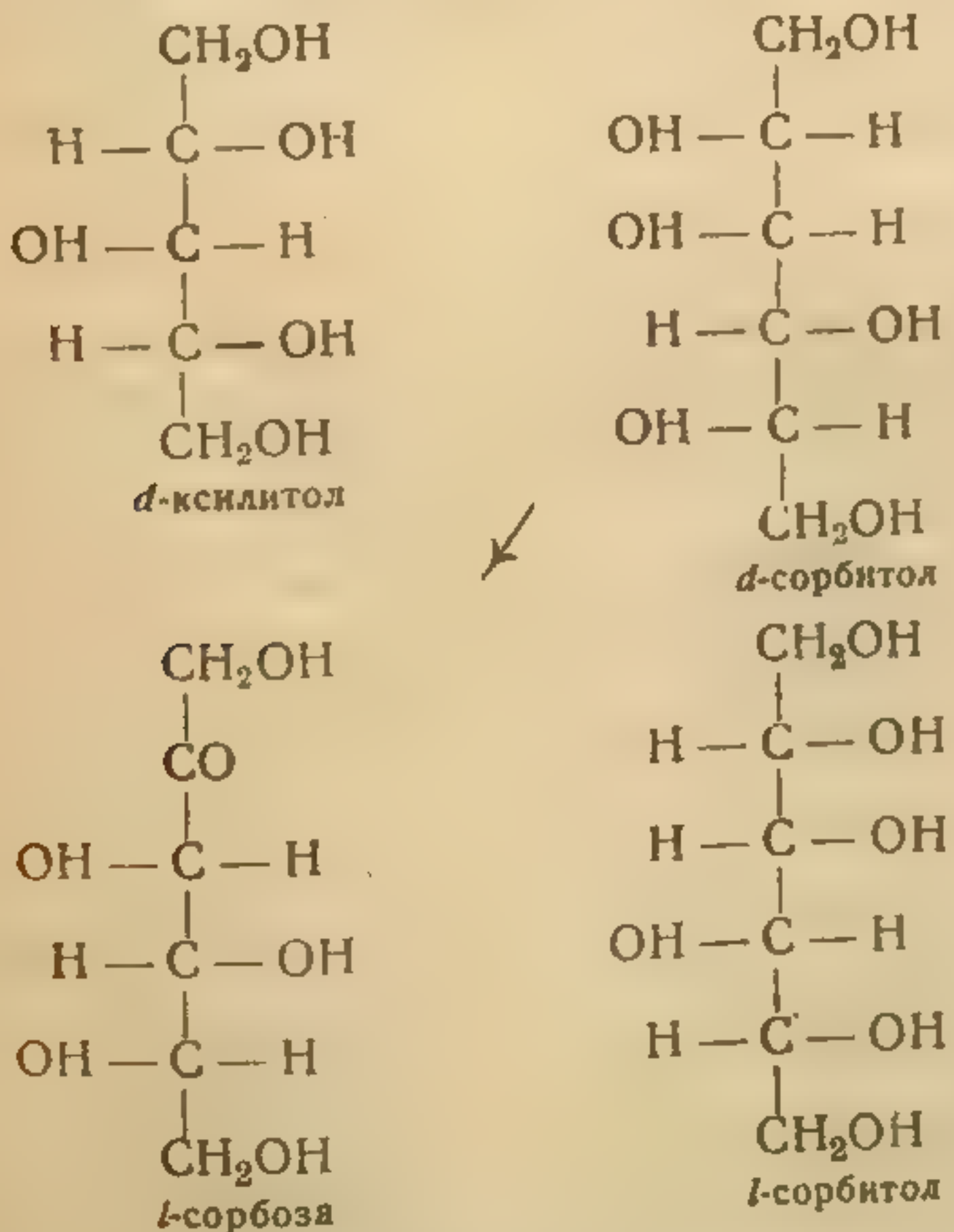
Озы представляют собою глюкоальдегиды или глюкокетоны. При действии восстановительных факторов (реагентов, бактерий, тканевых энзимов) озы переходят в озиты (озитолы). Глюкоза в присутствии амальгамы натрия в слабо-кислой среде дает алкоголь того же строения—сорбитол, при чем псевдоальдегидная группа редуцируется в первично-спиртовую. В присутствии щелочи восстановление глюкозы с амальгамой натрия влечет за собой перегруппировку, так что получается смесь сорбитола и маннитола. Редукция альдоз не отражается на числе асимметрических центров, при редукции кетоз это число увеличивается; из фруктозы образуется два спирта маннитол и сорбитол.

Однако часть асимметрических центров у гекситолов испытывает внутримолекулярную компенсацию, вследствие чего вместо 16 изомеров альдогексоз мы имеем лишь 10 изомеров у альдогекситолов



Озиты могут быть снова окислены в озы, при помощи брома, азотной кислоты и т. д. При этом получается смесь двух альдоз и двух кетоз, соответствующих строению глюкозы, гулозы, сорбозы и фруктозы (Votocek и Lukes).

Сорбозная бактерия Бертрана обладает строгой специфичностью, направленной на вторичную спиртовую группу при углероде 2; она превращает альдоалкоголь *d*-сорбитол в кетозу, а именно в *l*-сорбозу. Ксилитол, и также *l*-сорбитол подобного превращения не испытывают.



¹⁾ Асимметрические центры обозначены звездочками, псевдоасимметрические — точками.

Озитолы не обладают редуцирующей способностью; их восстановительная способность слаба.

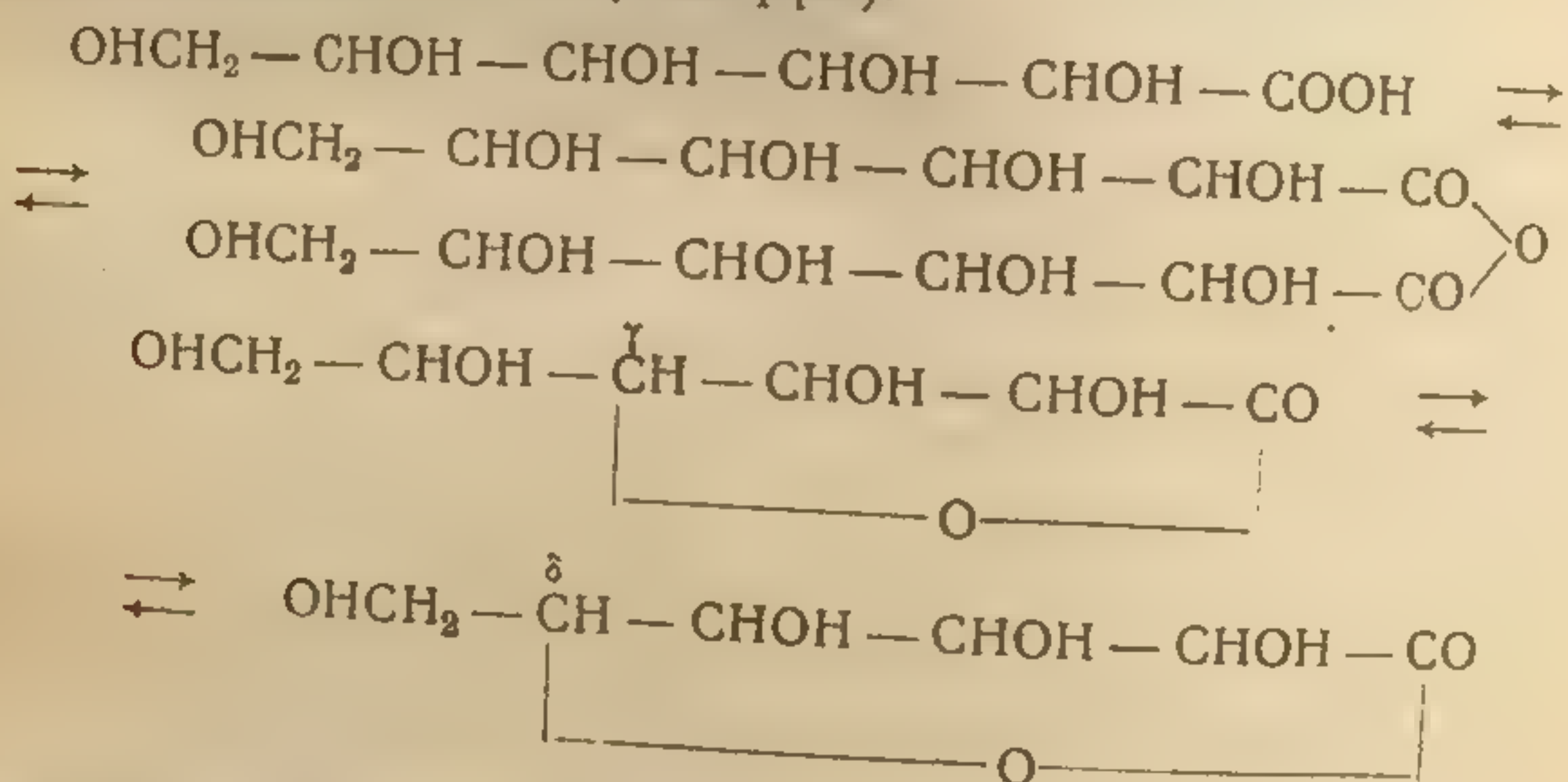
Озито́лы дают кристаллические ацетали с бензойным альдегидом, при чем строение различных озитов или озитолов определяется на составе бензилиденовых производных. Сорбитол образует производные с одним или двумя бензилиденами, а маннитол с тремя.

Альдозы при окислении дают одно-или двусосновные алко-голо-кислоты, а также так называемые уроновые кислоты, содер-жащие кроме карбоксилов альдегидную или кетонную группу.

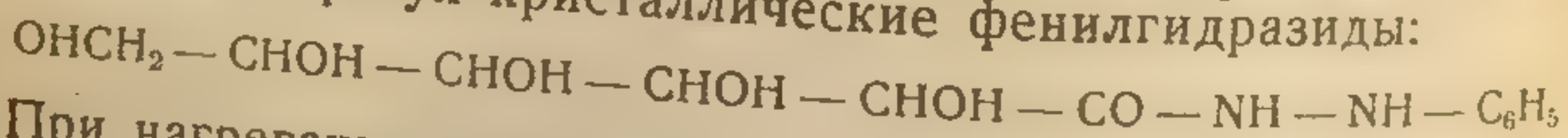
Озитолы при окислении дают монокарбоновую группу. Лактоны: последние при восстановлении амальгамой натрия в кислой среде снова превращаются в альдозы. Таким образом, от кетозы через озитол можно перейти к альдозе через стадию озо-кислоты и лактона; *d*-фруктоза через *d*-сорбитол и *d*-глюконовую кислоту переходит в *d*-глюкозу.

Bacterium xylinum способна окислять озитолы в кетозы, осуществляя переход от альдоз к кетозам.

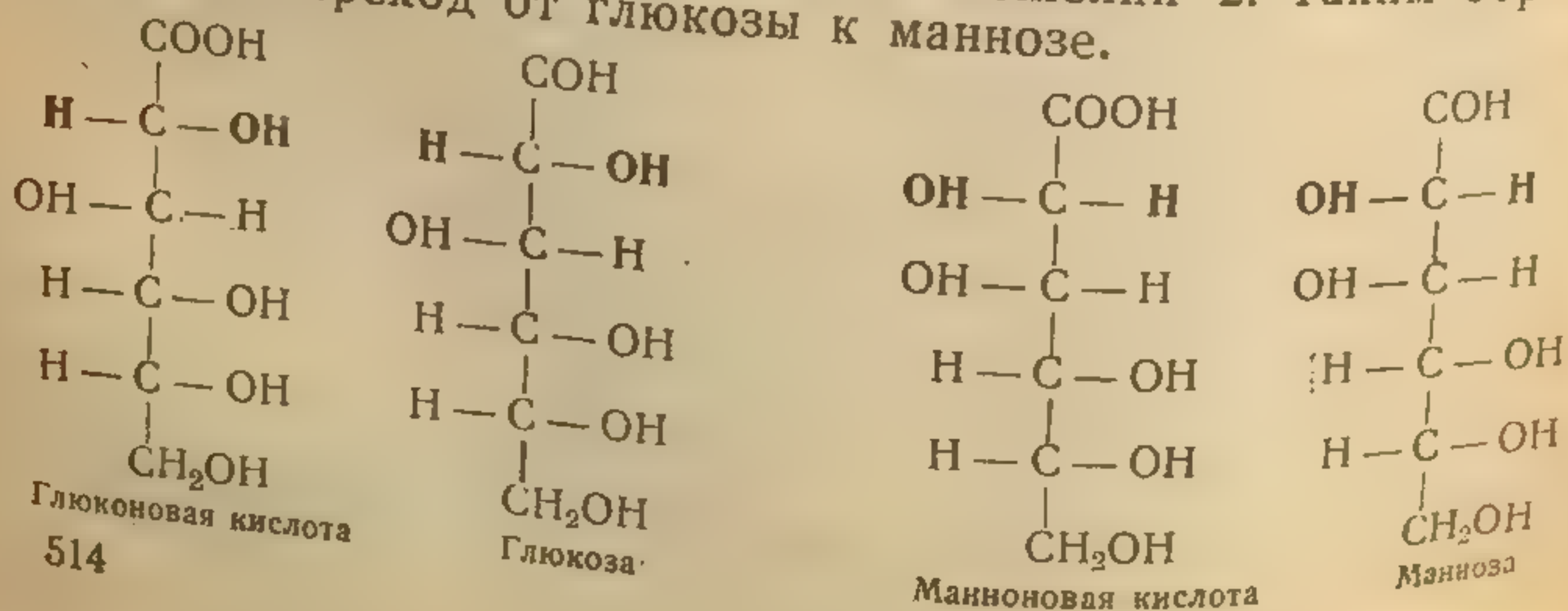
Спиртокислоты обнаруживают мутаротацию, обусловленную неустойчивостью равновесия между спиртокислотой, ангидридами и лактонами γ и δ (Philippe).



Спиртокислоты и лактоны способны конденсироваться с фенилгидразином, образуя кристаллические фенилгидразиды:



При нагревании спиртокислот с пиридином, хинолином или стрихнином они испытывают эпимеризацию или род рацемизации, ограниченной углеродом в положении 2. Таким образом, возможен переход от глюкозы к маннозе.



При окисл
в двуосновные
тозы отщепляе
дикислоты. Ке
щавелевой и в
ОНСН

Сахарная кн

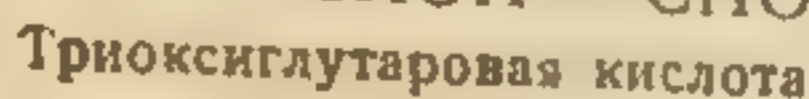
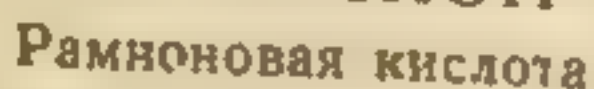
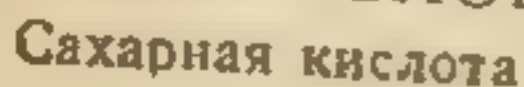
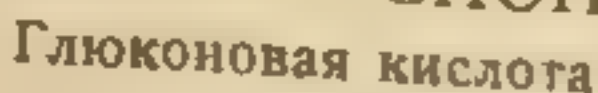
При восстан
сперва альдоки
Уровневые кисло
входят в состав
в виде парных
получается из м
кролика после
ганизме связы
окисляется в м

Галактурон
куроновая кислота
Norris и Preece
Bird и Haes).
вая кислота
лактуроновая
полимер глюко
В пектинах, в
33*

$\text{COOH} \rightleftharpoons$
 $\text{OH} - \text{CO} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{O}$
 $\text{OH} - \text{CO} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{O}$
 $\text{CO} \rightleftharpoons$
 $\text{OH} - \text{CO}$

ровать с фея-
 дразиды:
 $\text{NH} - \text{NH} - \text{CH}_2$
 хиолином
 и род рашем-
 Таким образом.

$\text{OH} - \text{C} - \text{H}$
 $\text{OH} - \text{C} - \text{H}$
 $\text{H} - \text{C} - \text{OH}$
 $\text{H} - \text{C} - \text{OH}$
 CH_2OH
 Маннол



$\text{COOH} \rightleftharpoons$
 $\text{OH} - \text{CO} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{O}$
 $\text{OH} - \text{CO} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{O}$
 $\text{CO} \rightleftharpoons$
 $\text{OH} - \text{CO}$

ровать с фея-
 дразиды:
 $\text{NH} - \text{NH} - \text{CH}_2$
 хиолином
 и род рашем-
 Таким образом.

$\text{OH} - \text{C} - \text{H}$
 $\text{OH} - \text{C} - \text{H}$
 $\text{H} - \text{C} - \text{OH}$
 $\text{H} - \text{C} - \text{OH}$
 CH_2OH
 Маннол



$\text{COOH} \rightleftharpoons$
 $\text{OH} - \text{CO} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{O}$
 $\text{OH} - \text{CO} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{O}$
 $\text{CO} \rightleftharpoons$
 $\text{OH} - \text{CO}$

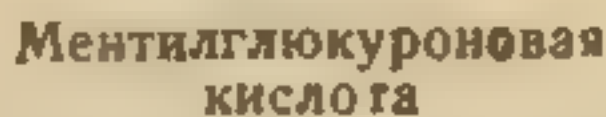
ровать с фея-
 дразиды:
 $\text{NH} - \text{NH} - \text{CH}_2$
 хиолином
 и род рашем-
 Таким образом.

$\text{OH} - \text{C} - \text{H}$
 $\text{OH} - \text{C} - \text{H}$
 $\text{H} - \text{C} - \text{OH}$
 $\text{H} - \text{C} - \text{OH}$
 CH_2OH
 Маннол

$\text{COOH} \rightleftharpoons$
 $\text{OH} - \text{CO} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{O}$
 $\text{OH} - \text{CO} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{O}$
 $\text{CO} \rightleftharpoons$
 $\text{OH} - \text{CO}$

ровать с фея-
 дразиды:
 $\text{NH} - \text{NH} - \text{CH}_2$
 хиолином
 и род рашем-
 Таким образом.

$\text{OH} - \text{C} - \text{H}$
 $\text{OH} - \text{C} - \text{H}$
 $\text{H} - \text{C} - \text{OH}$
 $\text{H} - \text{C} - \text{OH}$
 CH_2OH
 Маннол



$\text{COOH} \rightleftharpoons$
 $\text{OH} - \text{CO} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{O}$
 $\text{OH} - \text{CO} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{O}$
 $\text{CO} \rightleftharpoons$
 $\text{OH} - \text{CO}$

ровать с фея-
 дразиды:
 $\text{NH} - \text{NH} - \text{CH}_2$
 хиолином
 и род рашем-
 Таким образом.

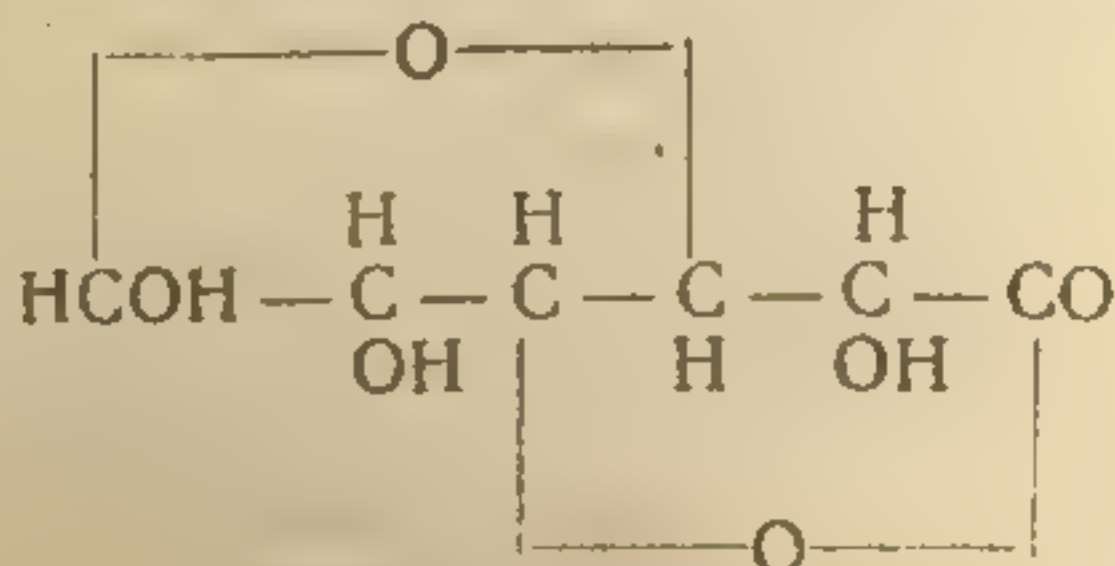
$\text{OH} - \text{C} - \text{H}$
 $\text{OH} - \text{C} - \text{H}$
 $\text{H} - \text{C} - \text{OH}$
 $\text{H} - \text{C} - \text{OH}$
 CH_2OH
 Маннол

метоксильные группы связаны с карбоксилами уроновых кислот в виде эстеров.

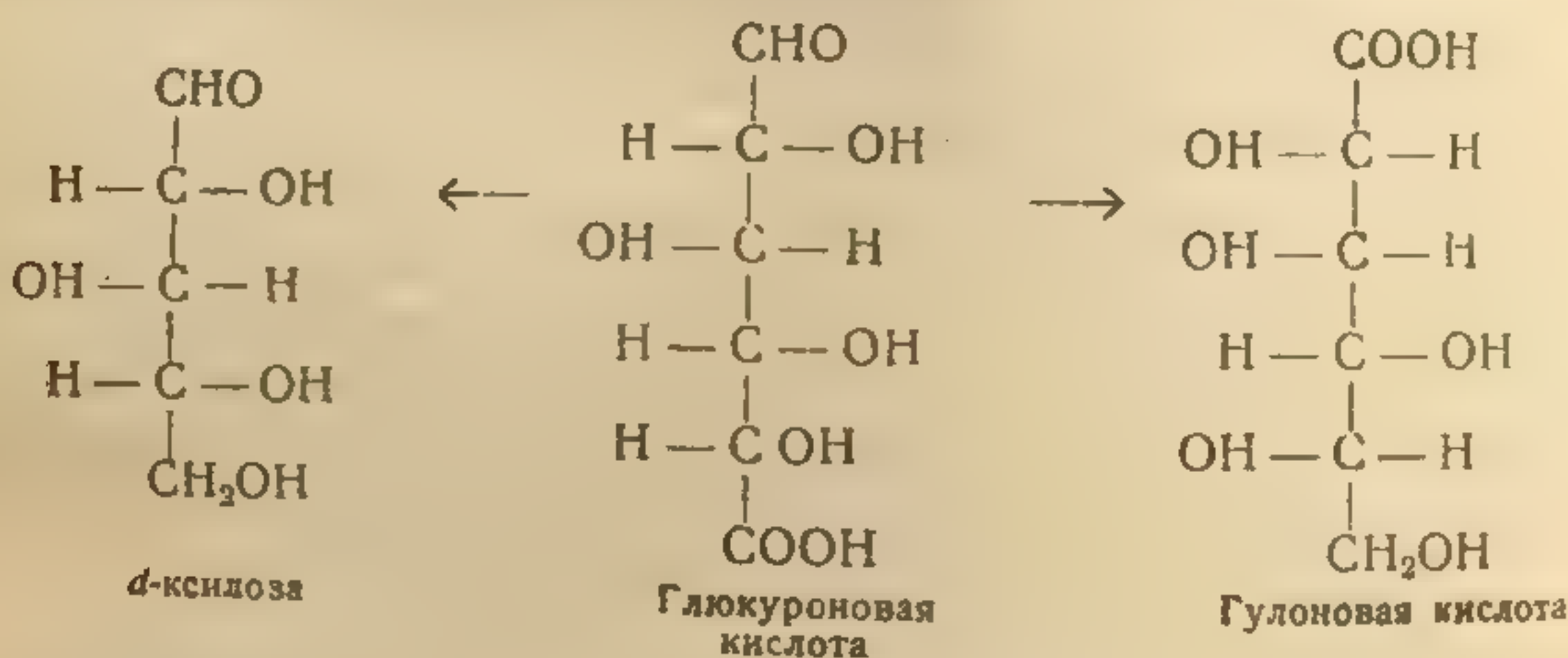
Слизь горчичных семян состоит из соединения целлюлозы с полисахаридами и полисахаридными кислотами (полиуронидами Schryver'a)¹⁾; при расщеплении получают арабинозу (дифенилгидразон с т. пл. 201°), галактозу (метилфенилгидразон с т. пл. 198°), рамнозу (парабромфенилозозон с т. пл. 218°), галактуроновою и глюкуроновыми кислотами (по Nanji, Paton и Ling)²⁾.

Слизь семян льна содержит 11% *l*-галактозы. Слизь представляет собою соединение *d*-галактуроновою кислоты с *l*-рамнозой (Anderson и J. Crowder)³⁾.

Глюкуроновая кислота образует характерную соль с цинхином, а также хорошо кристаллизирующийся лактон (Neuberg).



При декарбоксилировании глюкуроновая кислота превращается в *d*-ксилозу.



Глюкуроновая кислота при восстановлении дает гулоновую кислоту которая затем окисляется в сахарную кислоту⁴⁾.

При нагревании с кислотами глюкуроновая кислота превращается в фурфураль⁵⁾. Пентозы также дают фурфураль, а метил-

¹⁾ K. Bailey и F. Norris. Biochem. Journ. 26, 1609 (1932).

²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 44, 253.

³⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 59, 3711 (1930); Journ. biol. Chem. 100, 249 (1933).

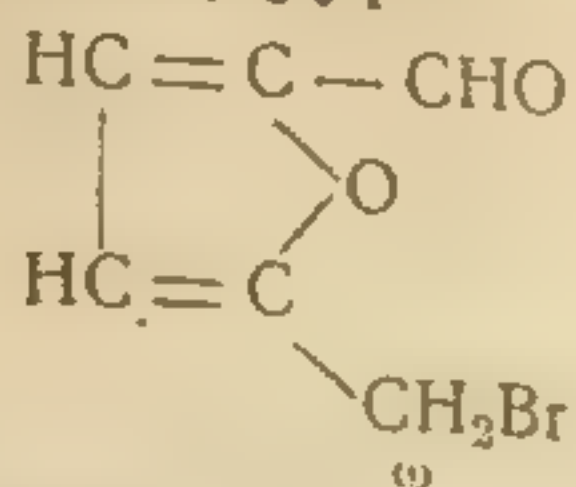
Ch. D. Hurd и L. L. Issenhour. J. Am. Chem. Soc. 54, 317 (1932) Pervier и Gortner. Ind. Eng. Chem. 15, 1167, 1156, (1923). Chem. Abstracts, 18, 692 (1924).

⁴⁾ Борнеол-глюкуроновая кислота дает с солями цинка нерастворимый борнеол-глюкуроновый-дигидрат (C₁₆H₂₅O₇)₂ Zn · 2H₂O. A. Quick. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5, 26 (1933).

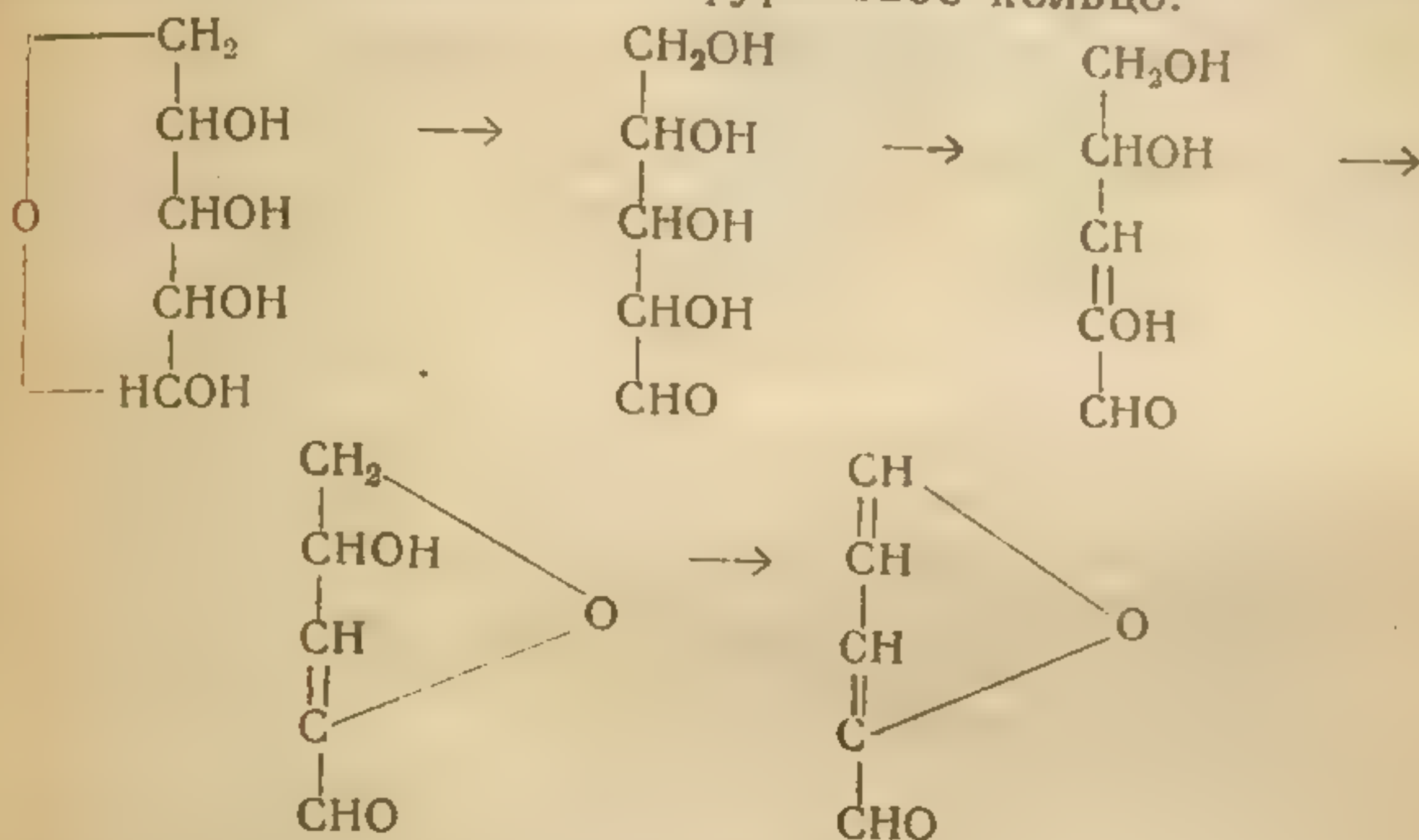
⁵⁾ Термин "фурфураль" применяется в настоящее время вместо термина "фурфурол", ибо окончание "ол" характеризует спиртовые группы, а окончание "аль" принято для альдегидов, каковым фурфураль и является; глицериновый альдегид можно назвать глицералем, а диоксиацетон — глицерограф Series.

пентозы метил-фурфураль. Кетозы дают ω -оксиметилфурфураль, который расщепляется на левулиновую и муравьиную кислоты (Ost и Brotkorb).

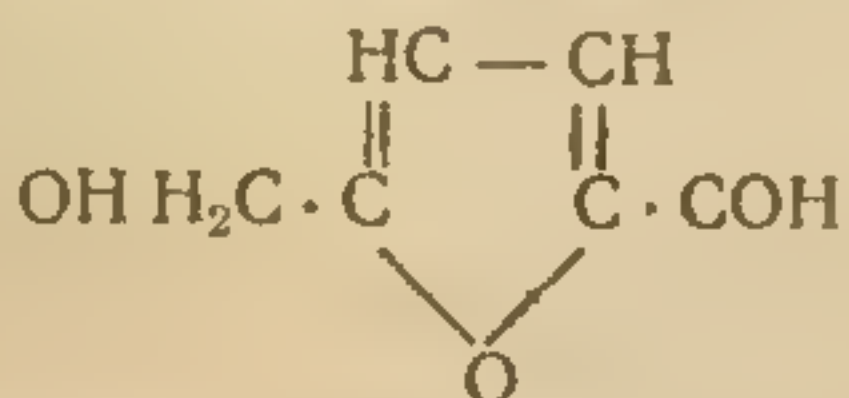
При нагревании кетоз с конц. HCl или HBr образуется ω -хлоро- или ω -бромометилфурфураль.



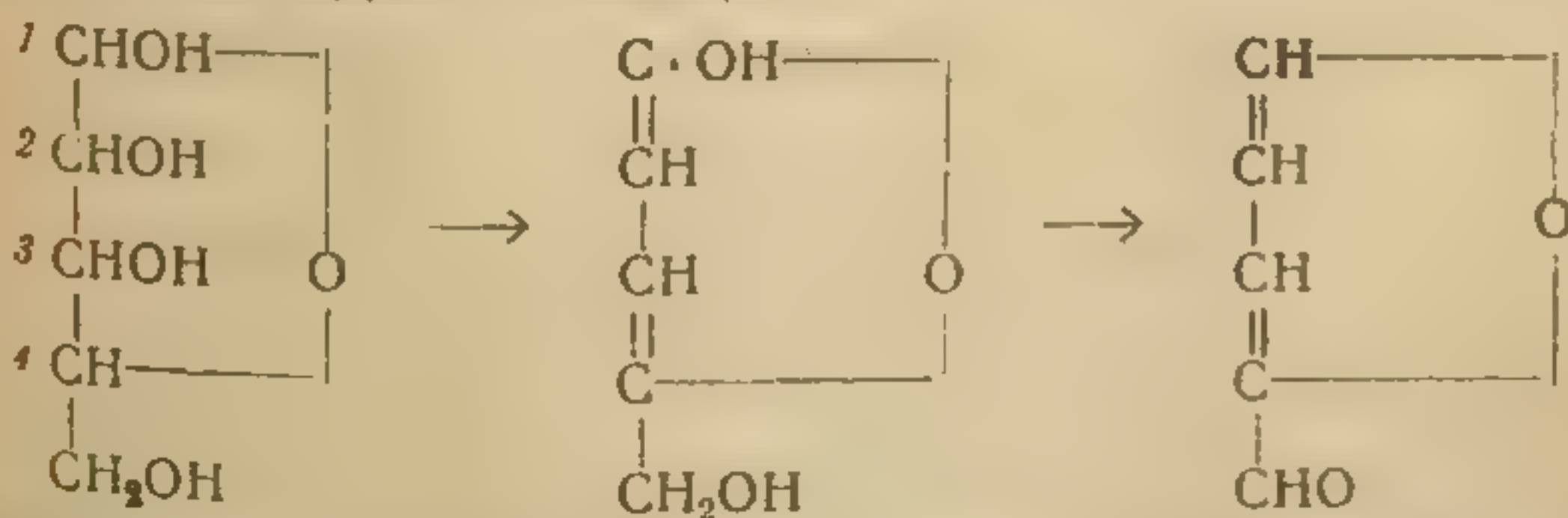
Образование фурфурала из пентозы, повидимому, происходит посредством разрыва амилосидного кольца, последующей дегидратации и циклизации в фурановое кольцо.



Из гексоз образуется оксиметилфурфураль



Образование фурфурала из пентоз и гексоз можно представить себе посредством дегидратации циклоглюцида без разрыва бутиленоксидного кольца.



Непрочное фуранозное кольцо пентозы после дегидратации дает прочное фурановое кольцо, затем при последующей оксидоредукции оксиметильная группа при 4-м углероде окисляется в альдегидную, а окси-группа при 1-м углероде восстанавливается.

Оптические антиподы, соединяясь между собою в виде бимолекулярных комплексов, утрачивают способность вращать плоскость поляризации; эти комплексные соединения называются рацематами, или *dl*-формами стереомерии. Для разделения рацемата на активные антиподы применяются следующие методы:

1) сбраживание глюкозы, галактозы, маннозы, фруктозы, при чем антипод *d*, как натуральный, разрушается, а остается свободным неатакуемый дрожжами антипод *l* (ненатуральный),

2) превращение озы в спиртокислоту, получение из нее соли алкалоида (стрихнина, бруцина, хинина), фракционированное разделение *d* и *l* озокислых солей, отщепление алкалоида, восстановление озы из лактона озокислоты.

3) Меркаптали или гидразоны оз дают соединения с оптически активными веществами, эти соединения фракционируют на *d* и *l* формы и затем регенерируют *d* и *l*-озы.

Озы одного и того же эмпирического состава могут давать многочисленные формы изомеров.

1. *Структомеры* — отличаются по ориентации атомов водорода и гидроксильных, обуславливая различные конфигурации.

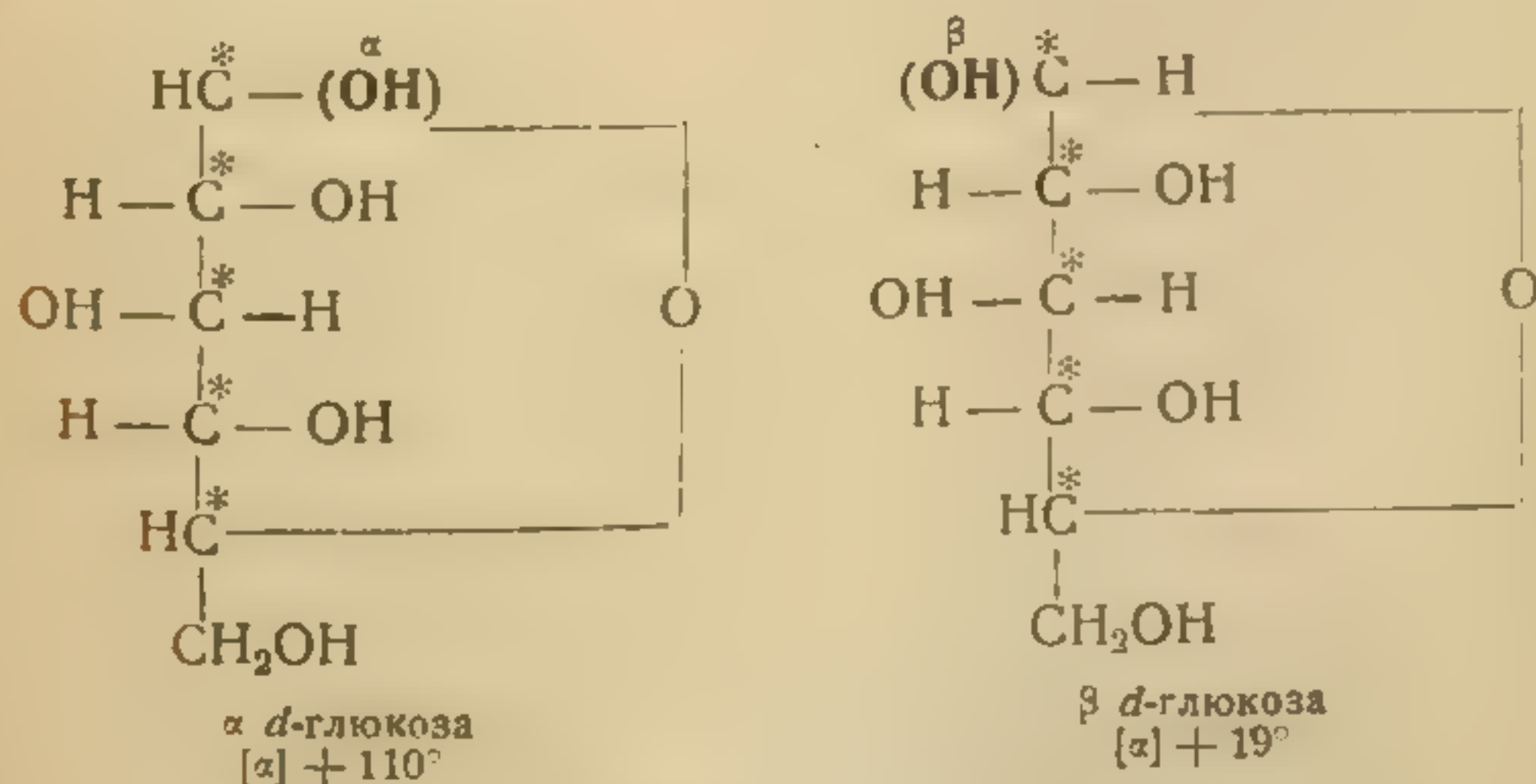
2. *Стереомеры* — *d* и *l* отличаются по ориентации всей молекулы в пространстве (зеркальные антиподы).

3. α и β -мерия — обусловлена ориентацией групп у 1 глюкозидного углерода псевдоальгидной группы.

4. *Мутамерия*, обуславливающая мутаротацию, состоит в текучести лактидных связей между углеродом 1 и прочими, при наличии гетероциклического строения.

По E. Clifton'у ¹⁾ в водном растворе глюкозы малая часть, а именно $1/268$ находится в активной форме, отличаясь сильно редуцирующей способностью и весьма легко разрушается слабыми окислительными средствами. Активная глюкоза находится в равновесии с неактивной глюкозой.

Кроме ациклической формы со свободной альдегидной группой, озы существуют в лактидных или циклических модификациях, где альдегидная группа замаскирована. Все эти формы находятся в равновесии.



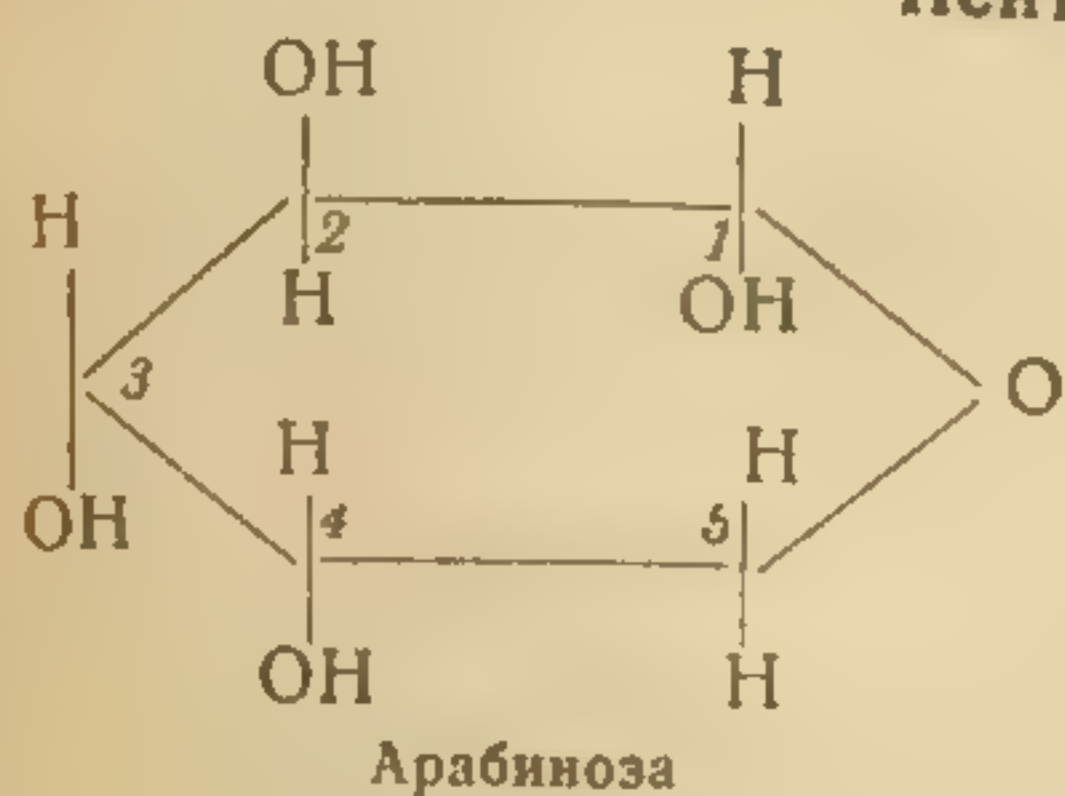
< 1,5 > лактидные формы

¹⁾ E. Clifton and M. Ort. Journ. phys. Chem. 34, 883 (1930).

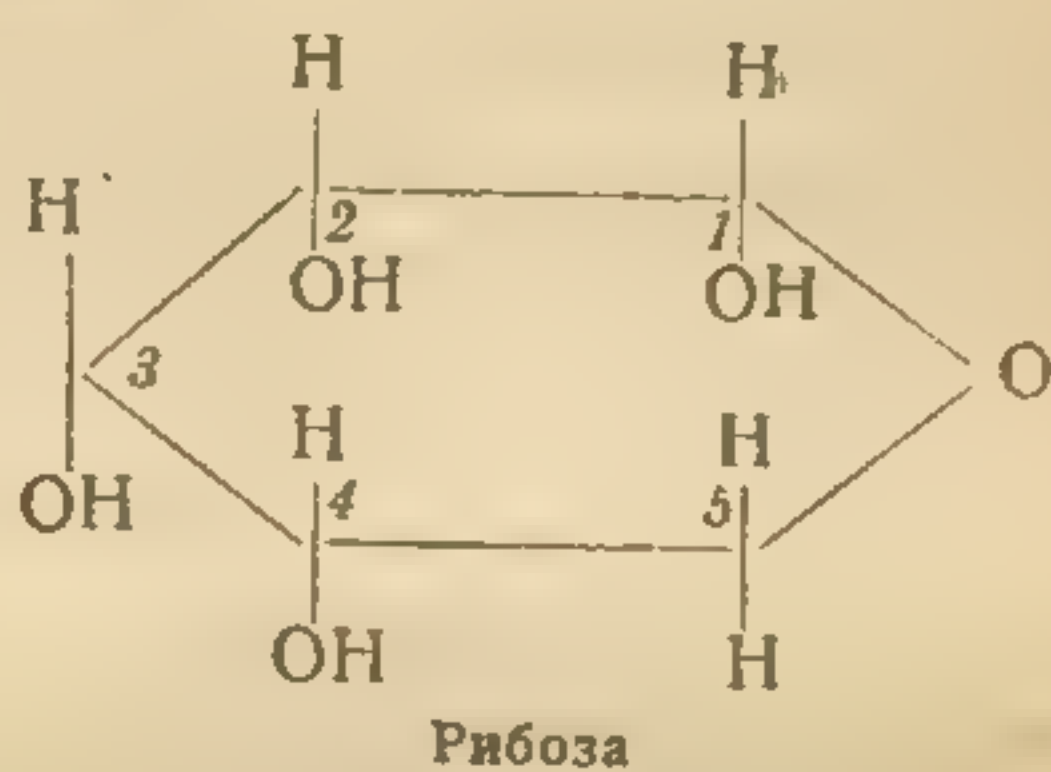
Галактоза и сорбоза отличаются от глюкозы стереохимически в большей степени, чем манноза и фруктоза. Перемена стереохимической конфигурации атомов углерода 4 и 5 химически и биохимически более сложна, чем для атома углерода 2. Возникновение галактозы в молоке и в составе цереброзидов, возможно, происходит из глюкозы не путем изменения конфигурации глюкозы, а вторично — синтетически. При скормливания лактозы диабетикам в моче на каждую частицу лактозы образуются две частицы глюкозы. Живые ткани могут превращать глюкозу в галактозу и галактозу — в глюкозу. В мышцах молочная кислота образуется легко из глюкогена, крахмала, глюкозы, фруктозы и маннозы, но не образуется из галактозы и сорбозы.

Стереохимические конфигурации нормальных пентоз (пентопираноз) следующие:

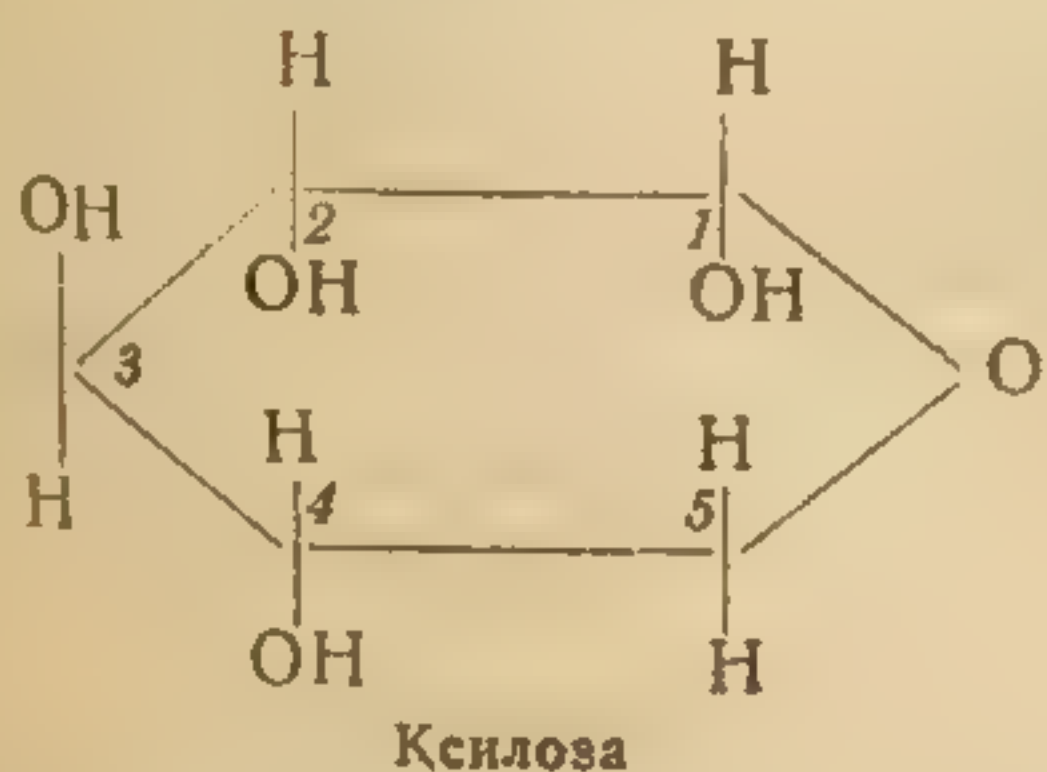
Пентопиранозы



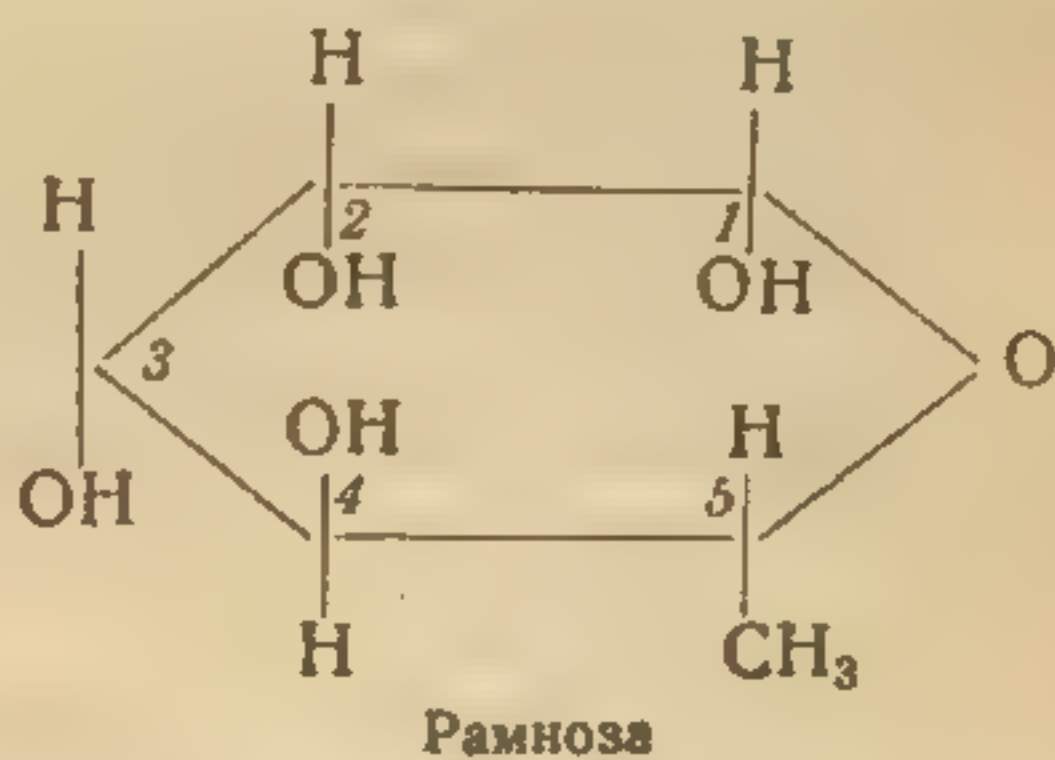
Арабиноза



Рибоза



Ксилоза



Рамноза

В природе встречается *dextro-l*-арабиноза, а из *dextro-d*-глюкозы, при деградации, образуется *laevo-l*-арабиноза, посредством декарбоксилирования *d*-глюкуроновой кислоты.

При пентозурии обнаружены: *dl*-арабиноза, *dextro*-пентоза, *laevo*-пентоза, *l*-арабиноза, *dl*-рибоза, *d*-ксилокетоза, *l*-рибоза.

8. Циклическое строение моноз¹⁾:

Под влиянием слабых окислителей, как-то: бромной воды или содового раствора иода — происходит окисление оз по редуцирующей группе и образование спиртокислот, например, глюконовой кислоты из глюкозы.

Эти спиртокислоты способны легко лактонизироваться, образуя γ -лактоны или $<1 \cdot 4>$ -лактоны; они подчиняются лактоновому правилу Hudson'a, согласно которому вращательная способность экзальтируется (усиливается) вправо.

Nef однако показал, что из глюконовой кислоты, кроме нормального лактона, может возникать другой лактон, от него

¹⁾ M. Bridel. Строение оз и диголозидов. Bull. Soc. Chim. biol. 13, 1015. 1931.

отличный: первый лактон, образуется при нагревании глюконовой кислоты при 100°, а второй — при нагревании при 50° в вакууме над фосфорным ангидридом. Нормальный лактон представляет собою γ -лактон, или $\langle 1-4 \rangle$ -лактон, а лактон Nef'a это δ -лактон, или $\langle 1-5 \rangle$ -лактон. Оба они различны по температуре плавления и по величине вращения.

	т. пл.	α_D	
Глюколактон γ	133—135°	+ 68,2°	
Глюколактон δ	150—152°	+ 61,7° \rightarrow + 6,24°	стабильный нестабильный

Для того, чтобы исключить возможные изменения в строении кольца при превращении оз в лактоны или после образования лактонов, необходимо заблокировать все гидроксилы, подвергнув их метилированию.

Получение метилированных лактонов лучше всего осуществляется посредством тетраметилирования озы и последующего окисления продукта метилирования. При этом единственным свободным кислородом может быть только тот, который входит в образование кольца, поэтому кольцо метилированного лактона соответствует строению метилированной озы. При лактонизации метилированной озокислоты не должно иметь места так называемое „скольжение кольца“ (Hudson), которое может происходить при метилировании лактона.

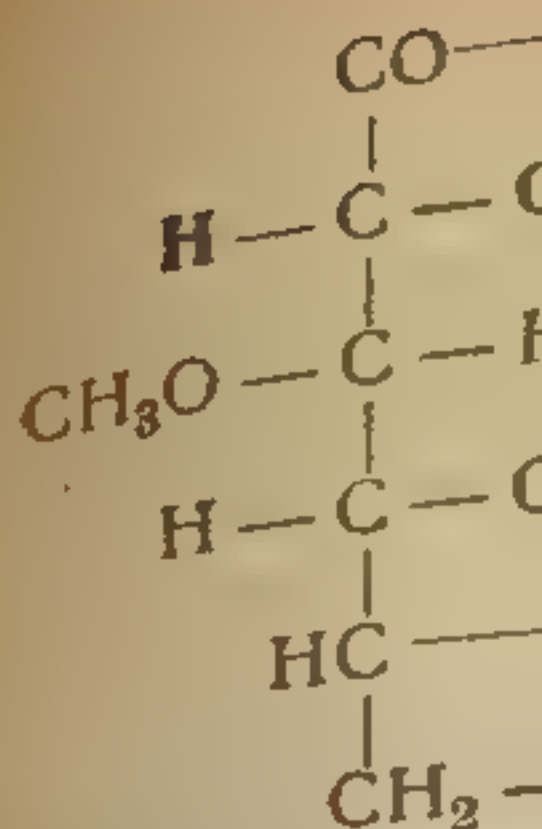
Скольжение кольца не наблюдается при метилировании глюкозы, но галактоза, арабиноза и фруктоза испытывают частичное скольжение при метилировании, и поэтому получают различные продукты, если исходить, с одной стороны, из самих оз или, с другой стороны, из метилгалактозидов, метиларабинозидов или метилфруктозидов.

Скольжения кольца можно легко избежать, если метилированию подвергать не свободные озы, а их метилгетерозиды, в формах α или β , которые могут быть разделены друг от друга.

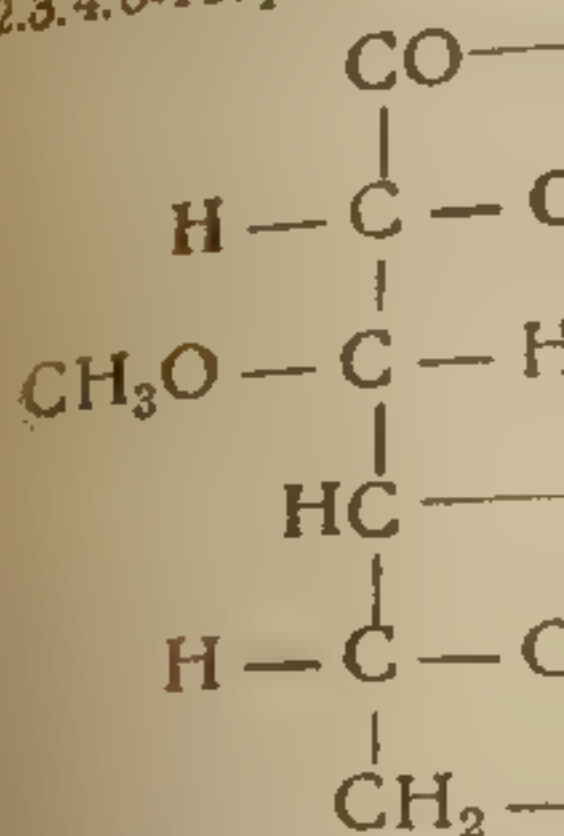
Но кроме стабильных существуют и нестабильные метилгетерозиды; нестабильные формы в кристаллическом виде встречаются у натуральных производных сахарозы и в виде диацетон-глюкозы, моноацетон-глюкозы и т. д.

Распознавание стабильных и нестабильных тетраметил-лактонов глюкозы совершается при помощи их фенилгидразиновых производных. Если лактон нагрет при 100° с эквимолекулярным количеством фенилгидразина, то выделить можно в чистом виде производные с различными точками плавления:

тетраметиллактон стабильной глюкозы имеет т. пл. +115°, тетраметиллактон лабильной глюкозы имеет т. пл. +134—136°. Стереохимическое тождество тетраметилированных лактонов глюкозы устанавливается при помощи эпитомизации (Haworth и Long). При эпитомизации оз происходит перемещение атомных группировок у углерода 2, смежного с глюкозидным углеродом 1 или с карбоксильным углеродом, при чем из глюкозы образуется манноза, из ксилозы — ликсоза. Эпитомизация осуществляется под влиянием водного раствора пиридина.

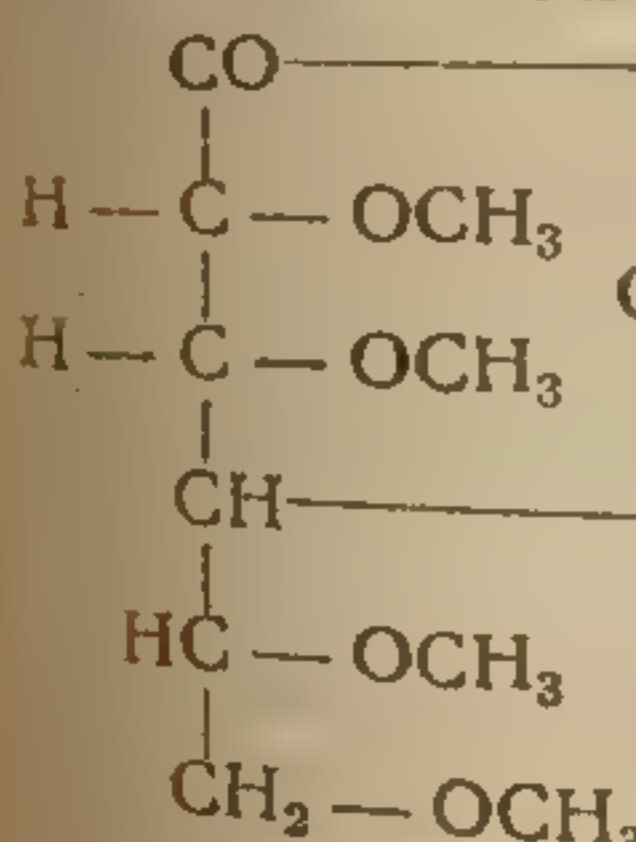


2,3,4,6-тетраметиллактон γ

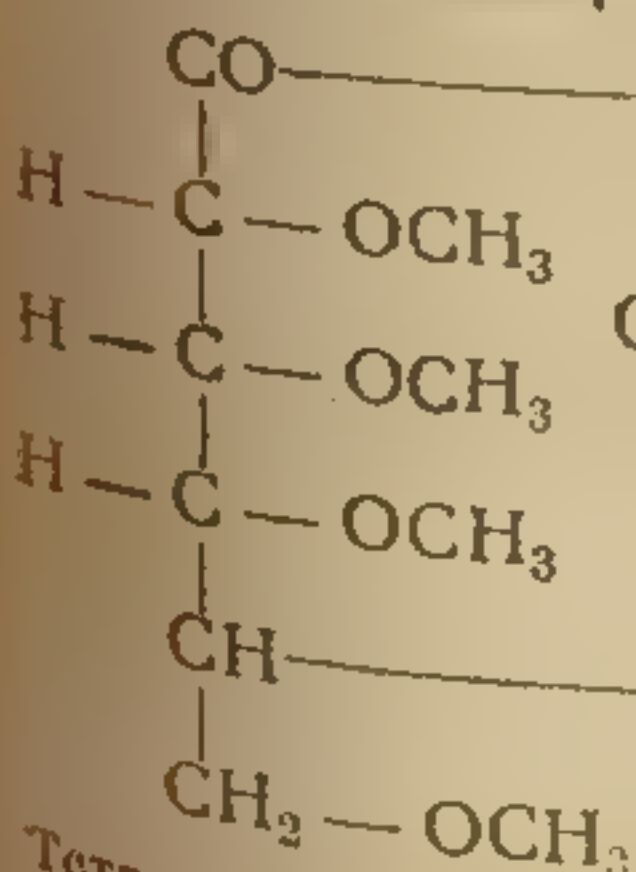


2,3,5,6-тетраметиллактон δ

При окислении оз дают различные продукты, в них шестероуглеродные лактоны.



Тетраметиллактон γ

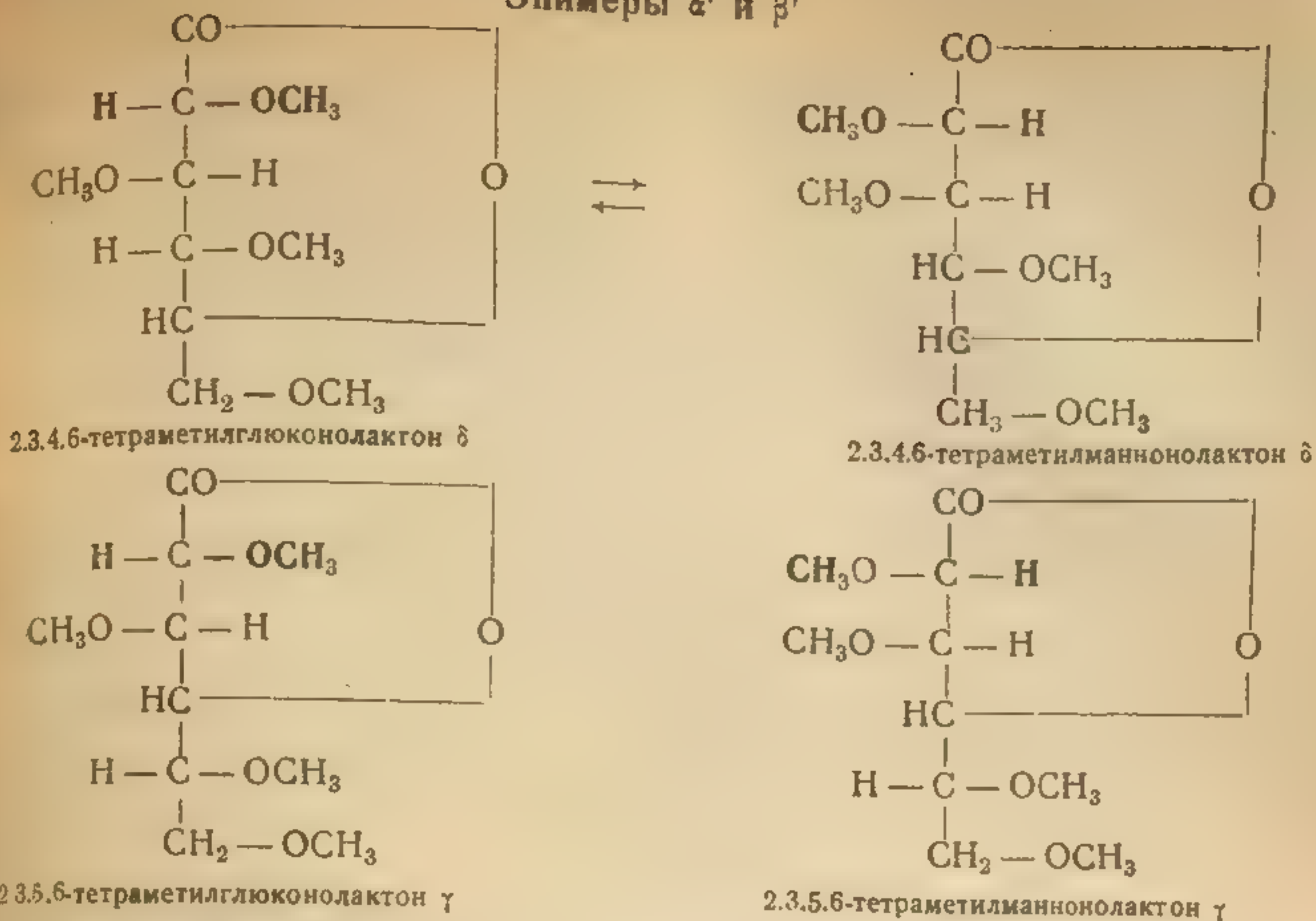


Тетраметиллактон δ

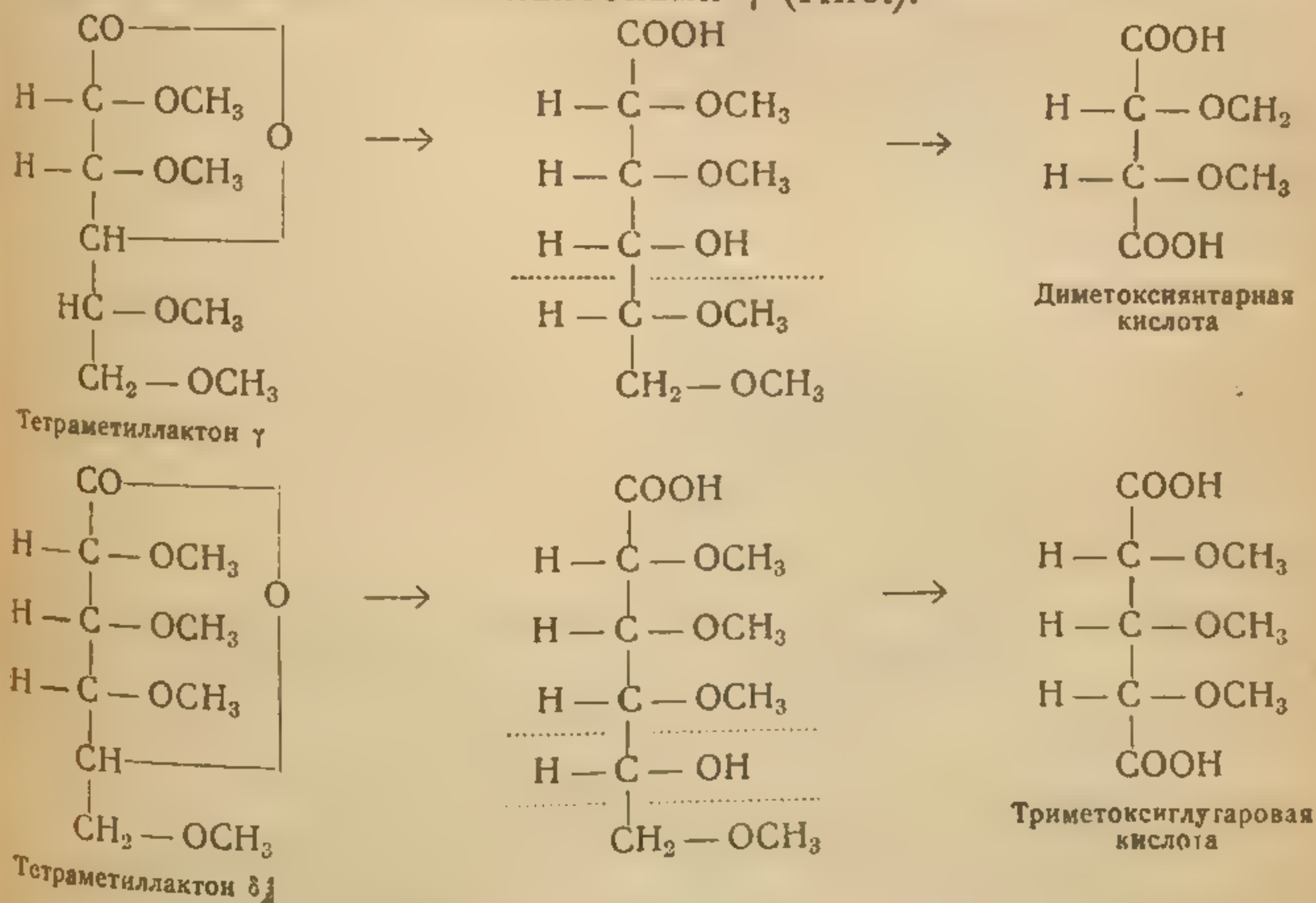
9. Стабильные

Стабильные глюкозиды α и β образуются в спирте, содержащем

Эпимеры α' и β'



При окислении азотной кислотой метилированные лактоны дают различные продукты, в зависимости от того, содержится ли в них шестичленное или пятичленное кольцо, т. е. будут ли они лактонами δ или лактонами γ (Hirst).

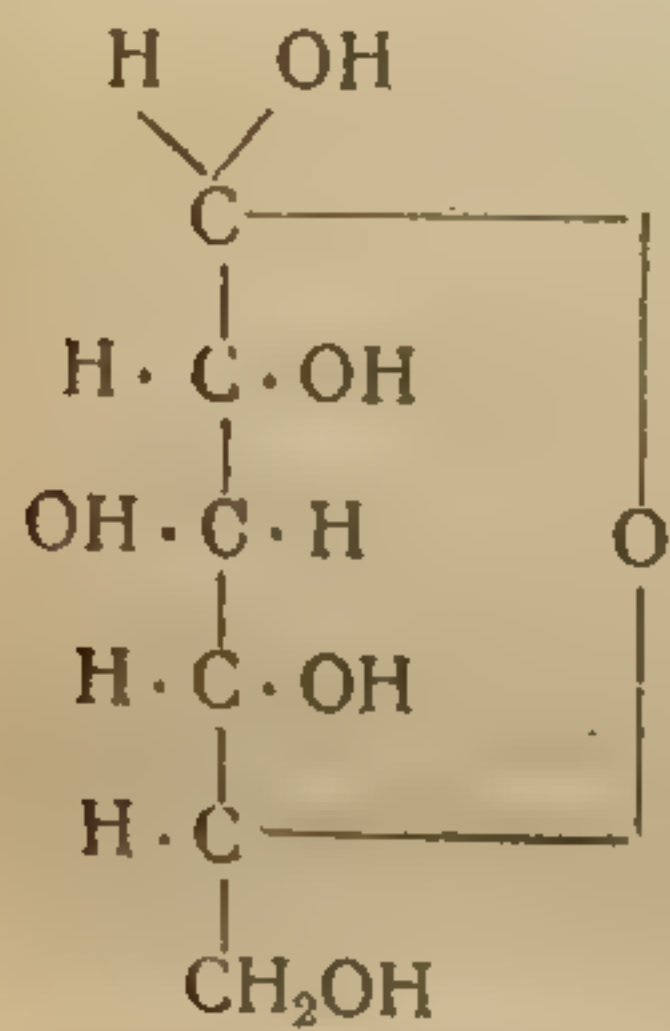


9. Стабильные и нестабильные формы.

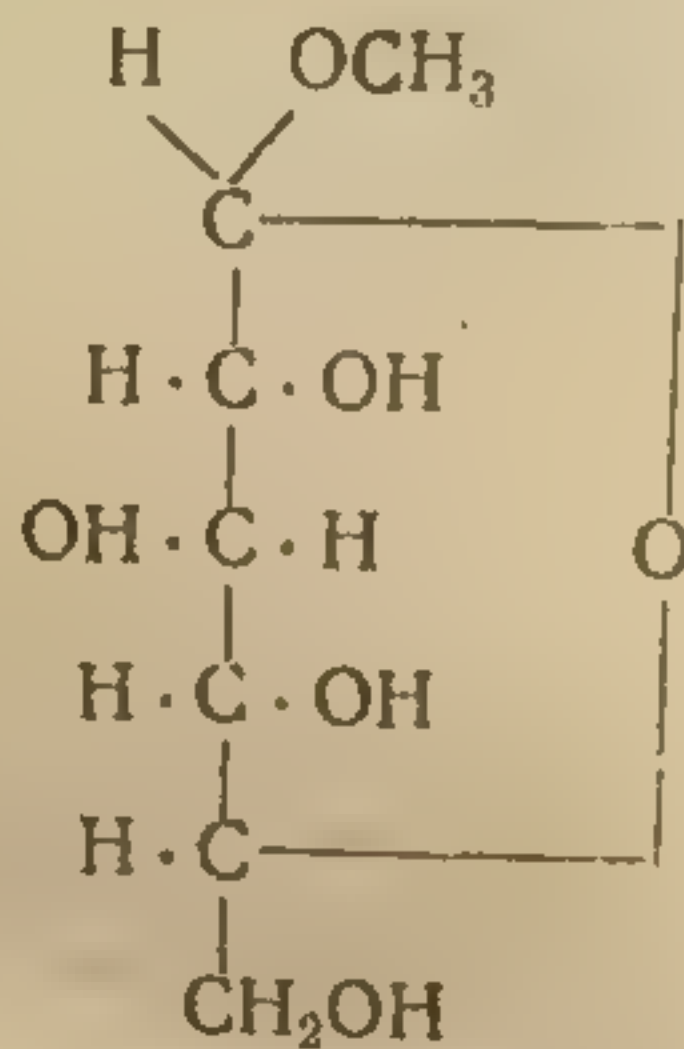
Стабильная форма глюкозы d определяется, исходя из метилглюкозида α или метилглюкозида β , которые получают по способу E. Fischer'a кипячением раствора глюкозы в метиловом спирте, содержащем 0,25% HCl, или по способу Koenig'a и Knorr'a

через посредство ацетобромглюкозы; по первому способу легко получаются модификации α , а по второму — модификации β .

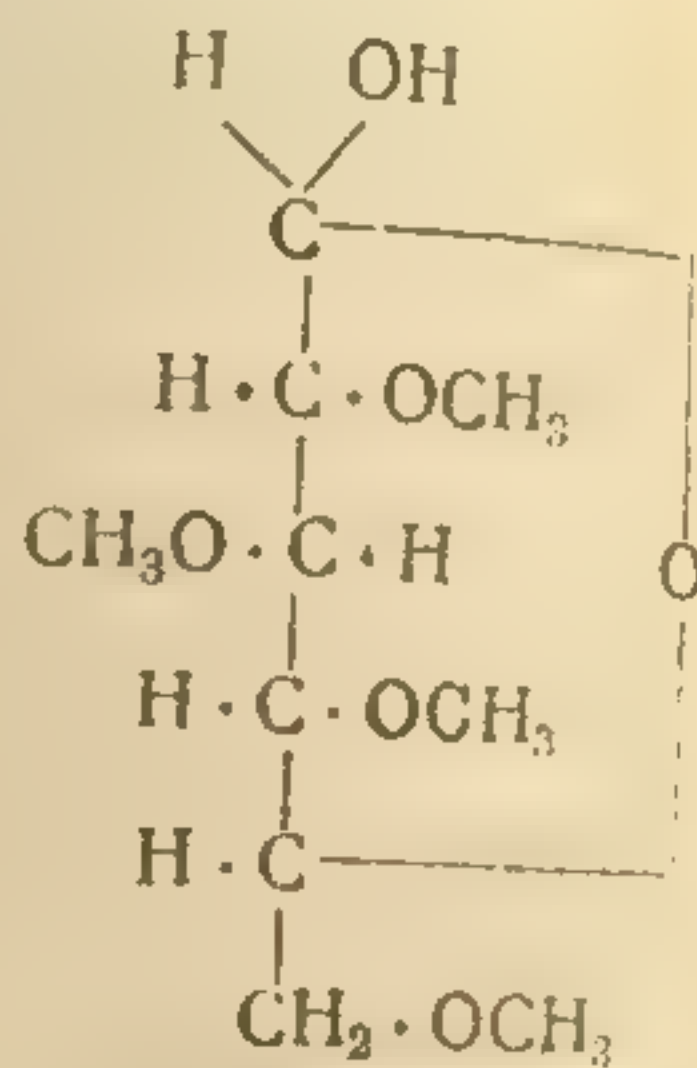
Метилглюкозиды α и β превращают затем в тетраметилметилглюкозу α с т. пл. 89° и начальным вращением в $+100,8^\circ$, которое затем падает до $+83^\circ$. После обработки бромной водой при 60° получается тетраметилглюконовая кислота, превращаемая в лактон, обладающий начальным вращением $+99^\circ$, падающим затем до $+30,8^\circ$. После окисления HNO_3 получается ксилотриметоксиглутаровая кислота, соответствующая глюконолактону δ .



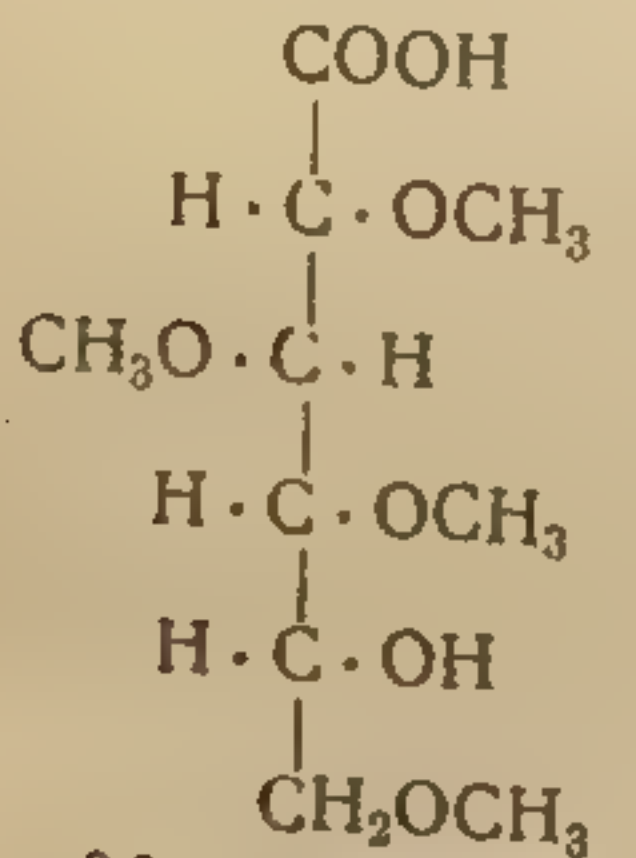
Стабильная глюкоза



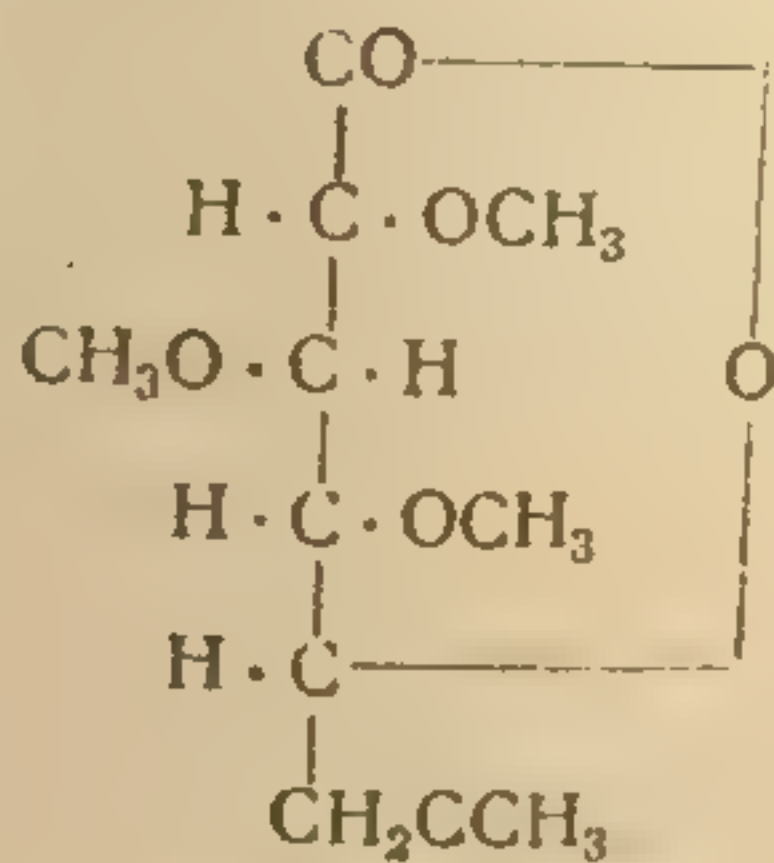
Метилглюкозид



2.3.4.6-тетраметил-
глюкоза, кристал.

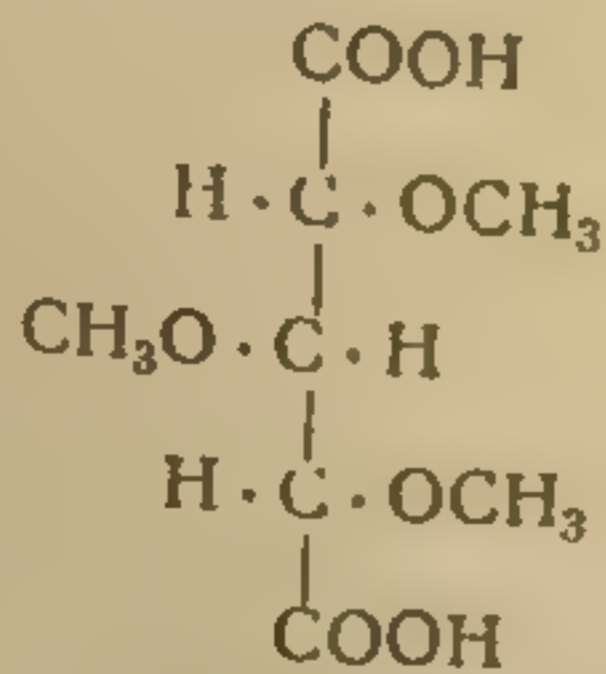


2.3.4.6-тетраметил-
глюконовая кислота

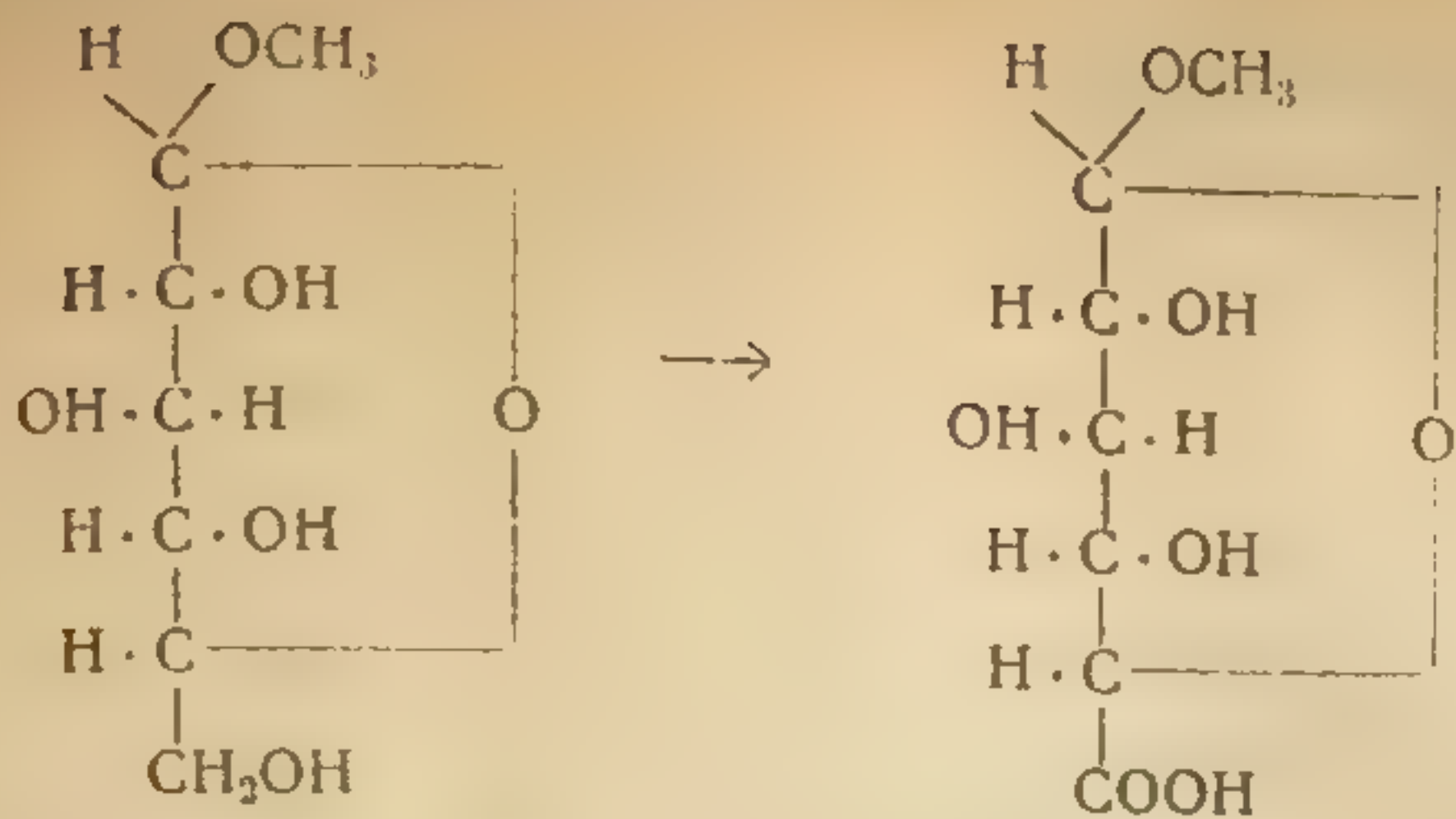


Тетраметилглюконо-
лактон δ

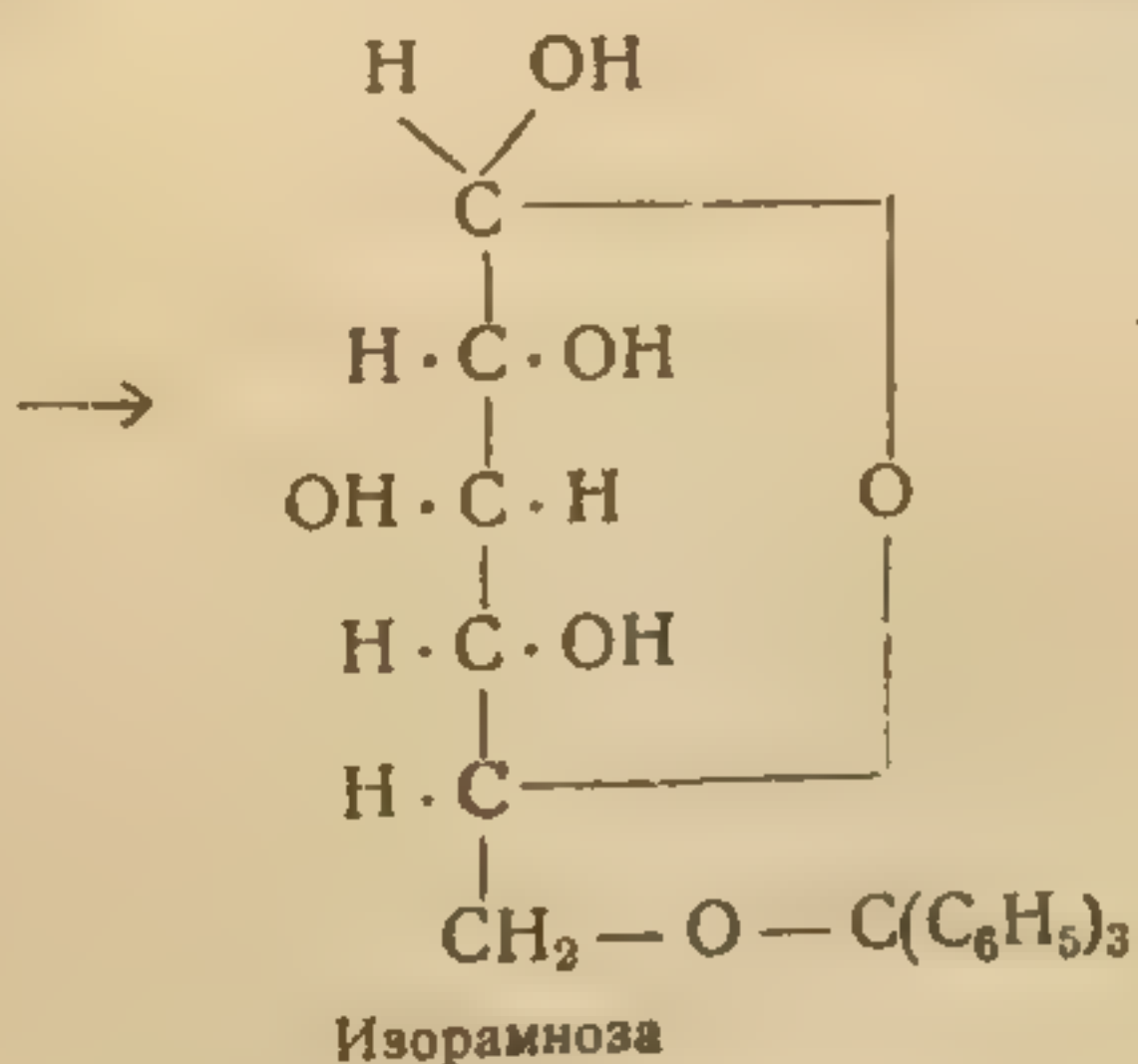
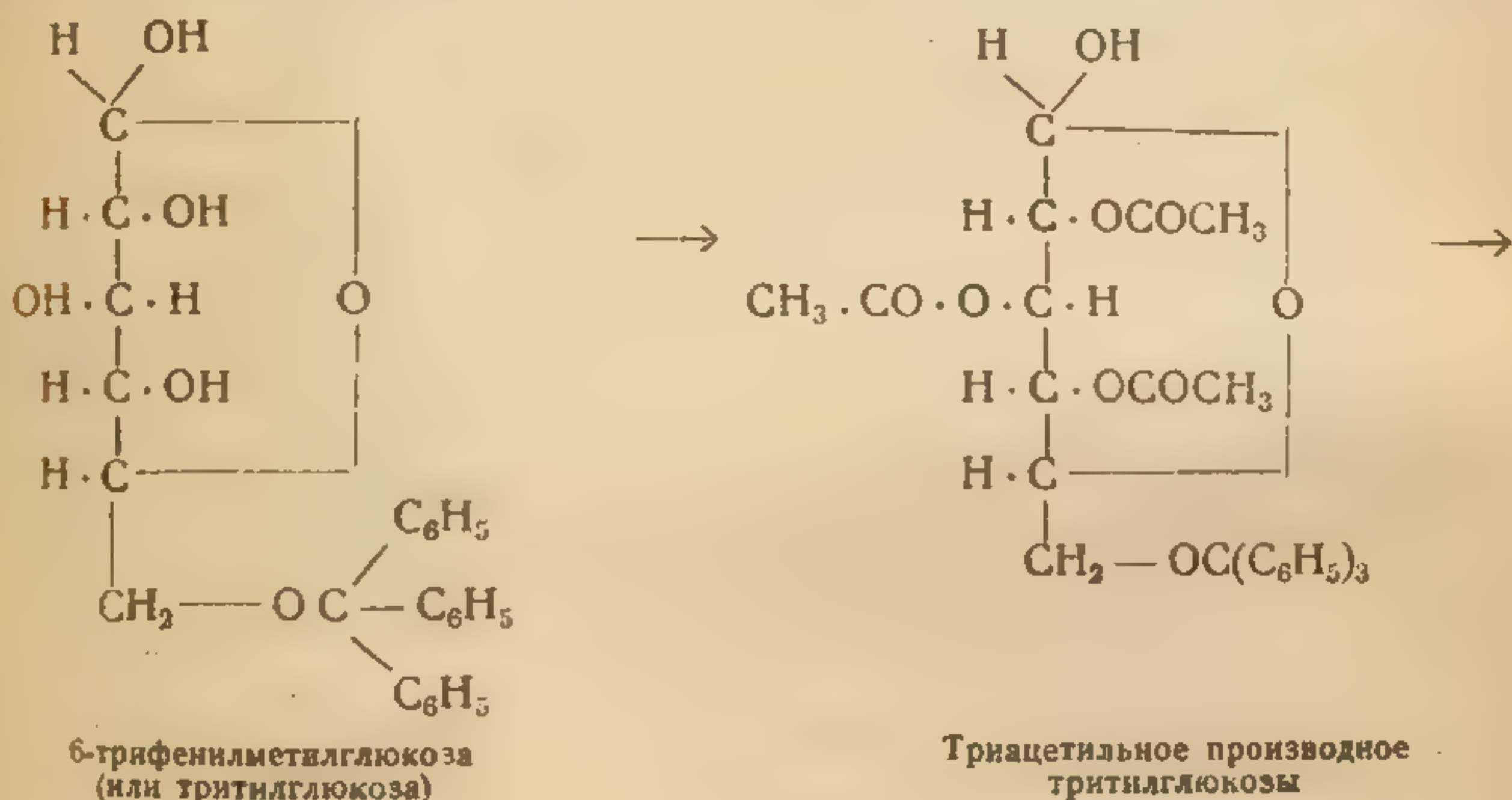
Строение δ или $<1.5>$ доказывалось также окислением метилглюкозида в метилглюкурозид и в ксилотриметоксиглутаровую кислоту:



Ксилотриметоксиглутаровая
кислота



Подтверждением δ или $\langle 1.5 \rangle$ -строения является также получение 2.3.4-тетраметилглюкозида из 6-трифенилметилглюкозы Helferich, Klein и Schöfer.

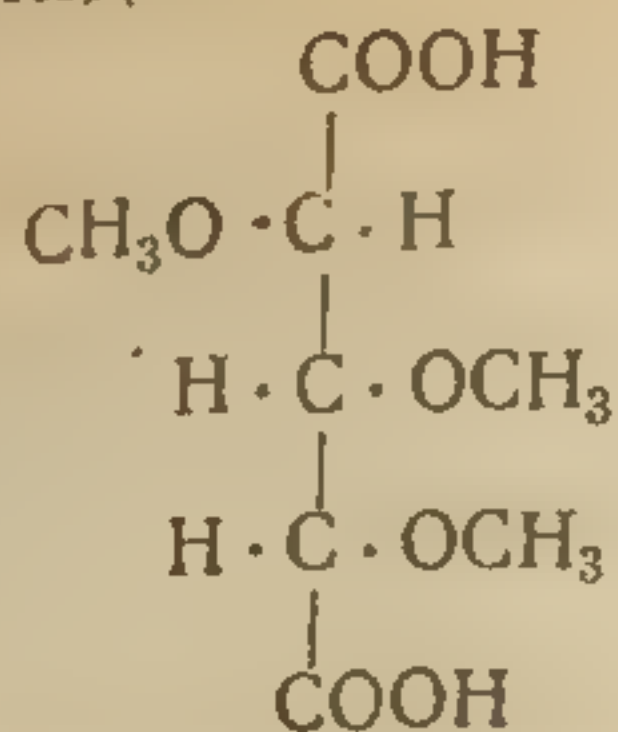


Нестабильная глюкоза, соответствующая метилглюкозиду γ E. Fischer'a, дает при указанной выше, обработке, жидкую 2.3.5.6-тетраметилглюкозу, тетраметилглюконолактон γ и, наконец, диметоксиянтарную кислоту, что доказывает строение γ или $\langle 1.4 \rangle$.

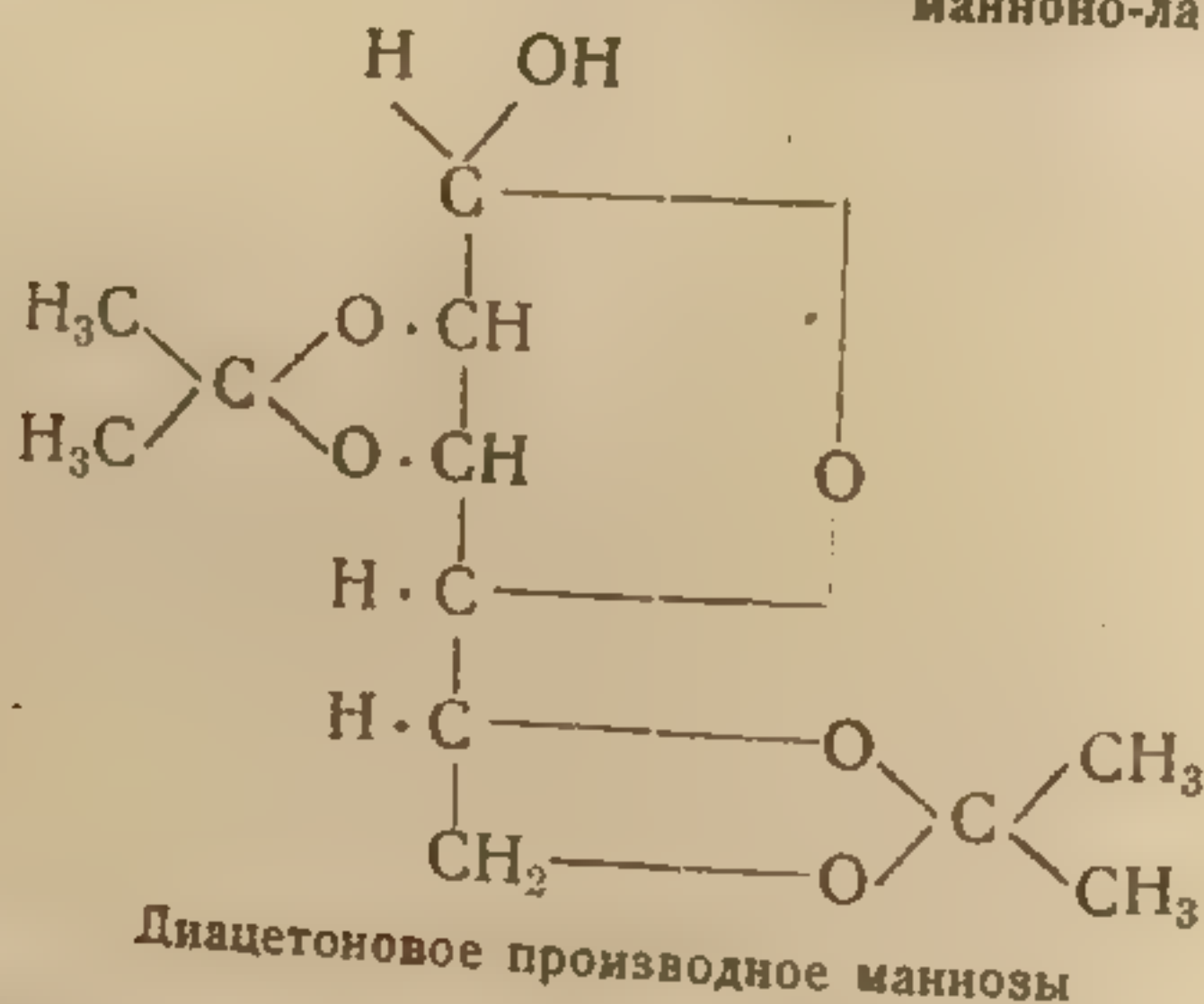
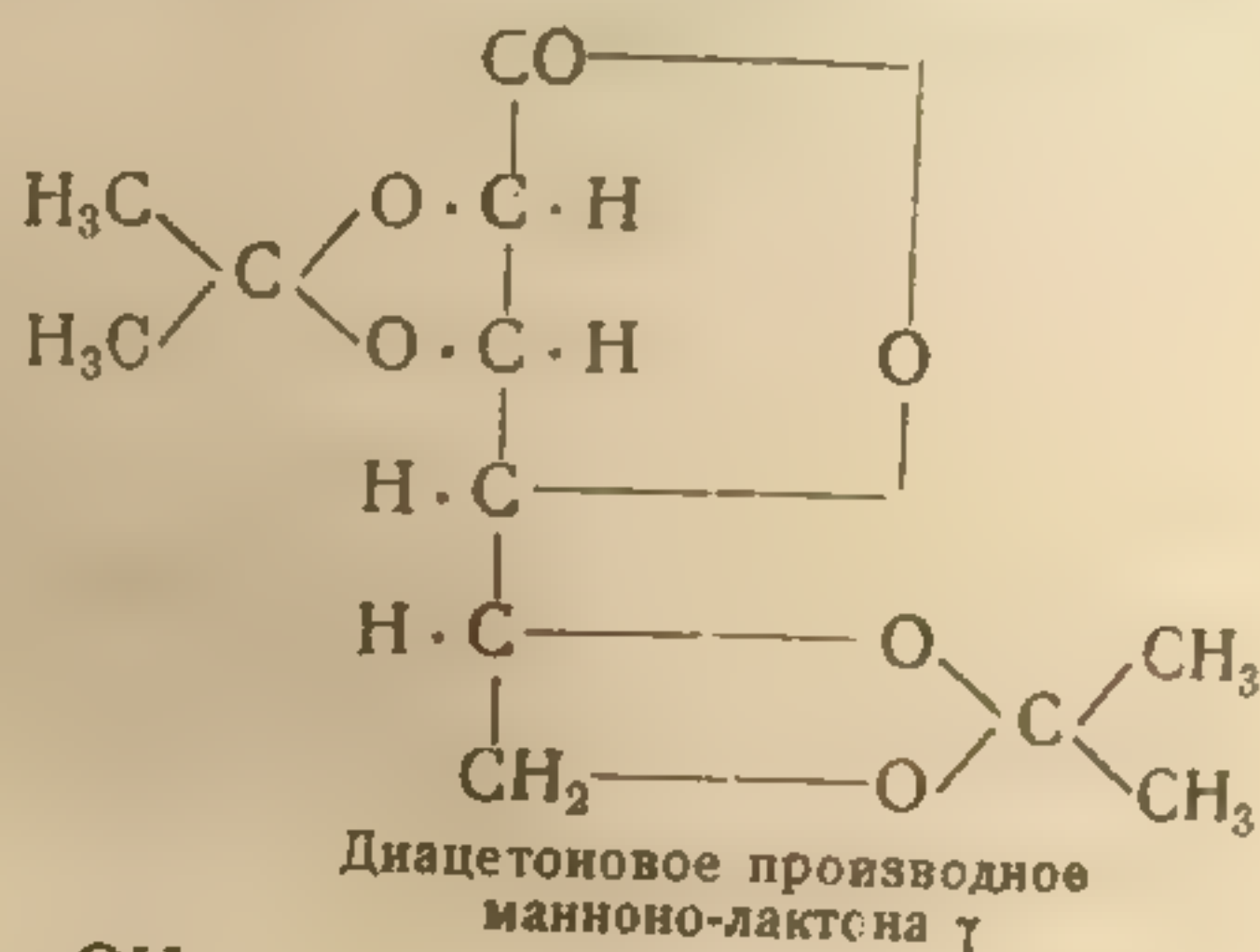
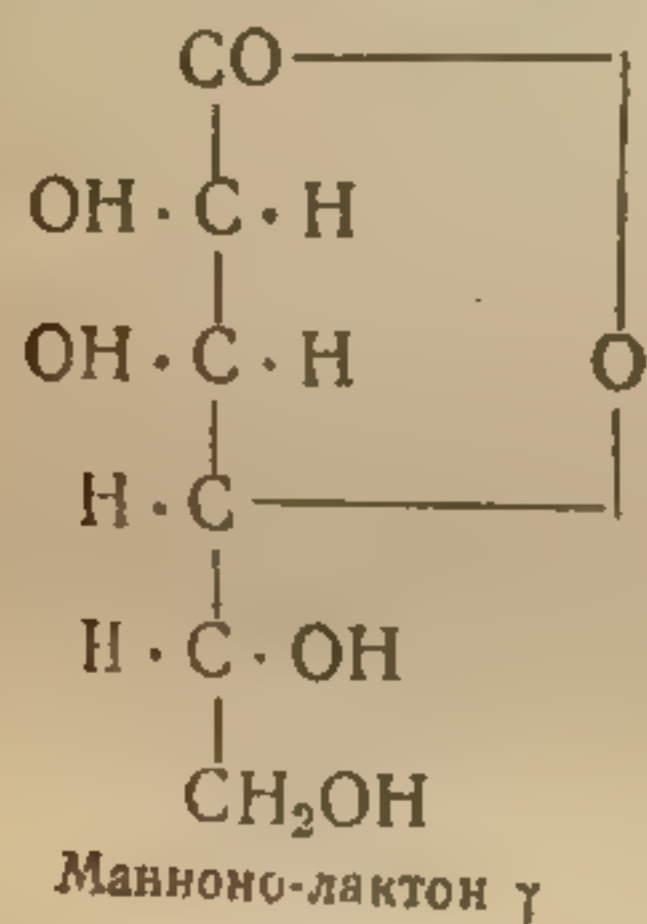
Строение маннозы.

Строение маннозы доказывается превращением метилманнозида в тетраметилманнозу и в тетраметилманнонолактон δ ; после окисления посредством азотной кислоты образуется *d*-аработри-

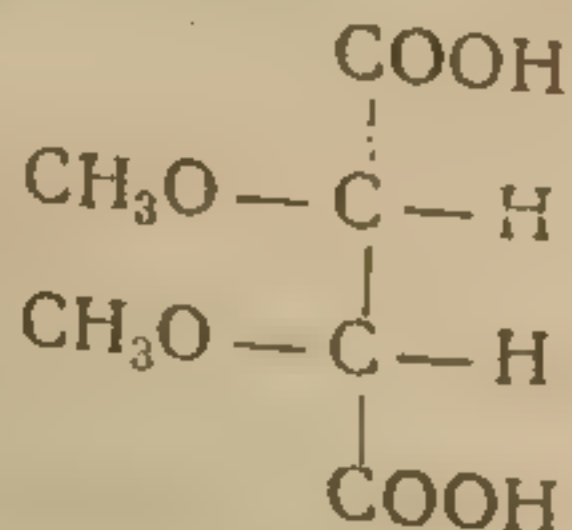
метоксиглутаровая кислота, хорошо характеризующаяся в виде кристаллического метиламида:



Нестабильная форма маннозы доступна через посредство ацетонового производного; последнее получается при пропускании сухого хлористоводородного газа в раствор маннозы в безводном ацетоне.



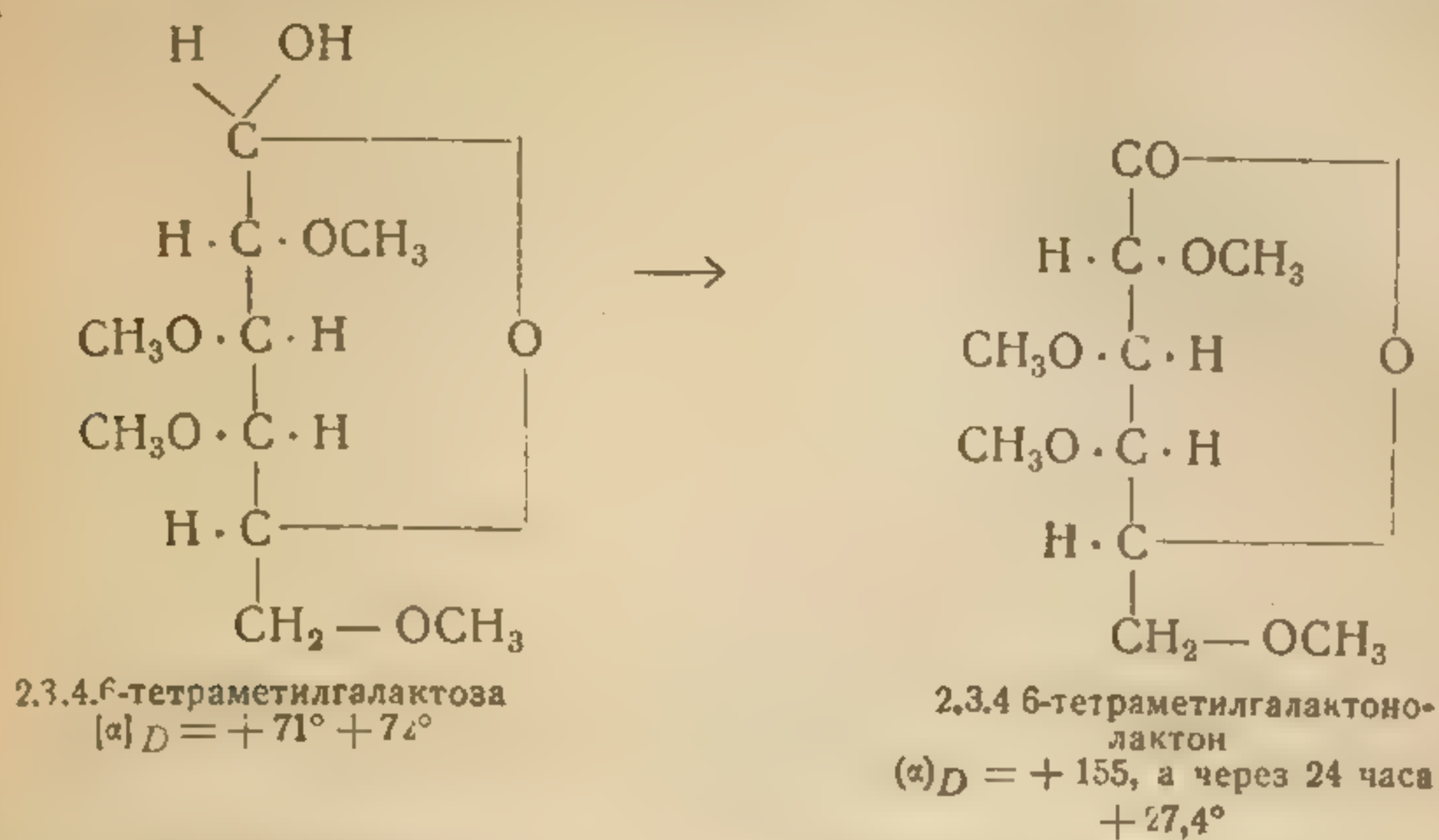
Нестабильная манноза может быть превращена в 2.3.5. 6-тетраметилманнозу и 2.3.5.6-тетраметилманнонолактон γ , и при окислении переходит в диметокси-di-янтарную кислоту:



Строение галактозы.

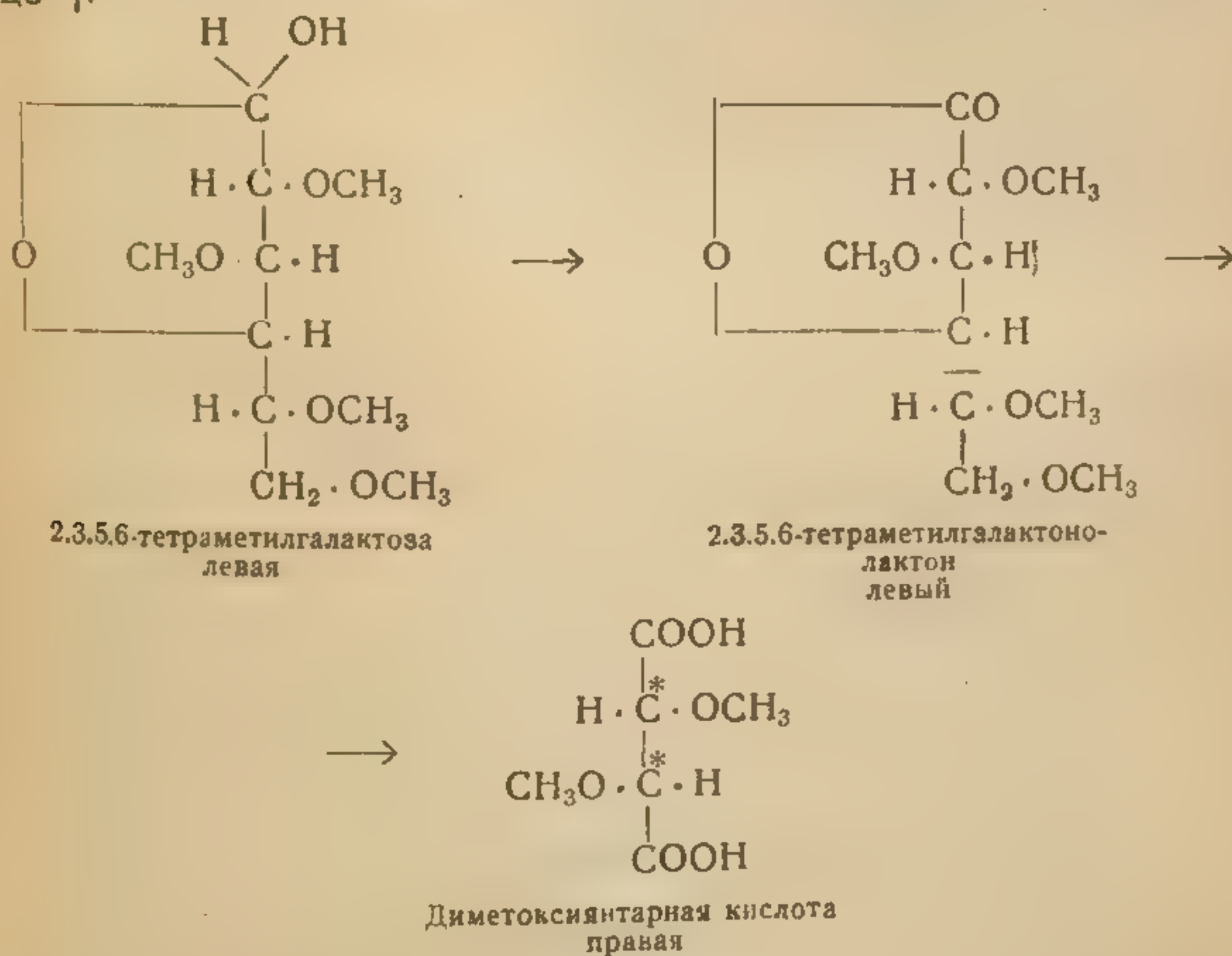
Стабильная галактоза дает кристаллический метилгалактозид α и тетраметилгалактозу, образующую крист. анид с т. пл. $+192^\circ$, показывающий мутаротацию, начиная от -77° до $+37,7^\circ$

При окислении бромной водой из 2.3.4.6-тетраметилгалактозы происходит 2.3.4.6-тетраметилгалактонолактон, более правовращающий, чем одноосновная кислота; поэтому, согласно лактонному правилу Hudson'a, лактонное кольцо должно находиться справа.



Нестабильная форма метилгалактозида α дает 2.3.5.6-тетраметилметилгалактозид, обладающий левым вращением $(\alpha)_D = -45^\circ.2$ и жидкую тетраметилгалактозу с левым вращением $(\alpha)_D = -21^\circ.2$.

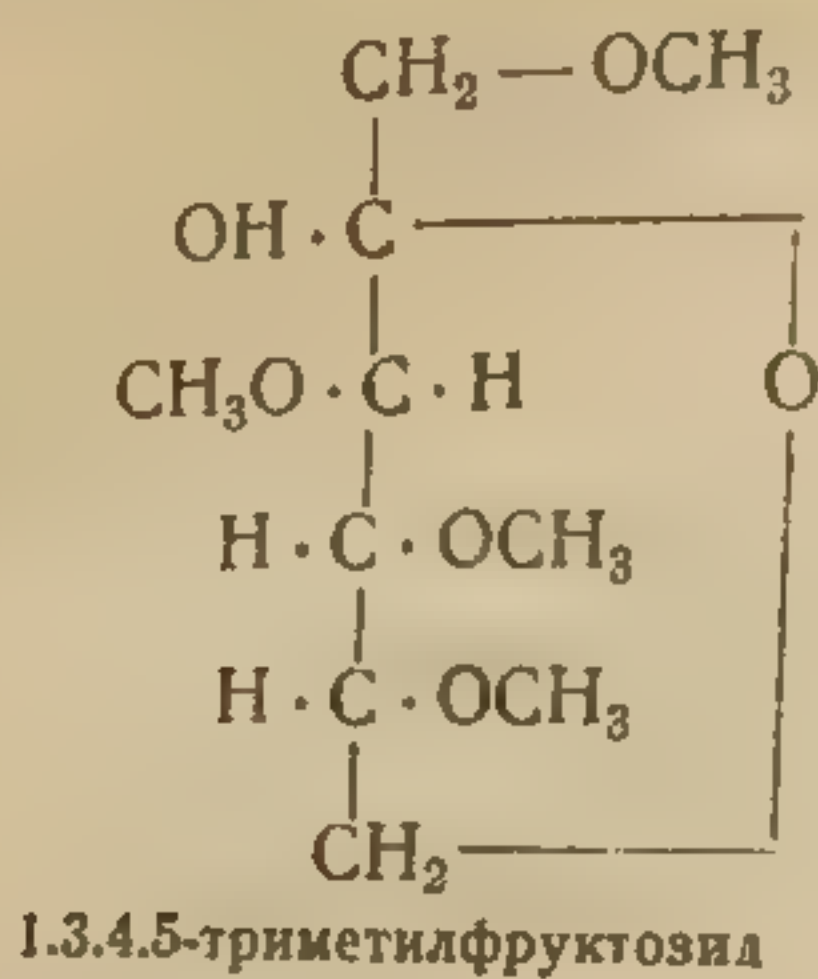
Согласно правилу Hudson'a, левовращающий тетраметилгалактолактон должен иметь влево ориентированное лактоновое кольцо γ .



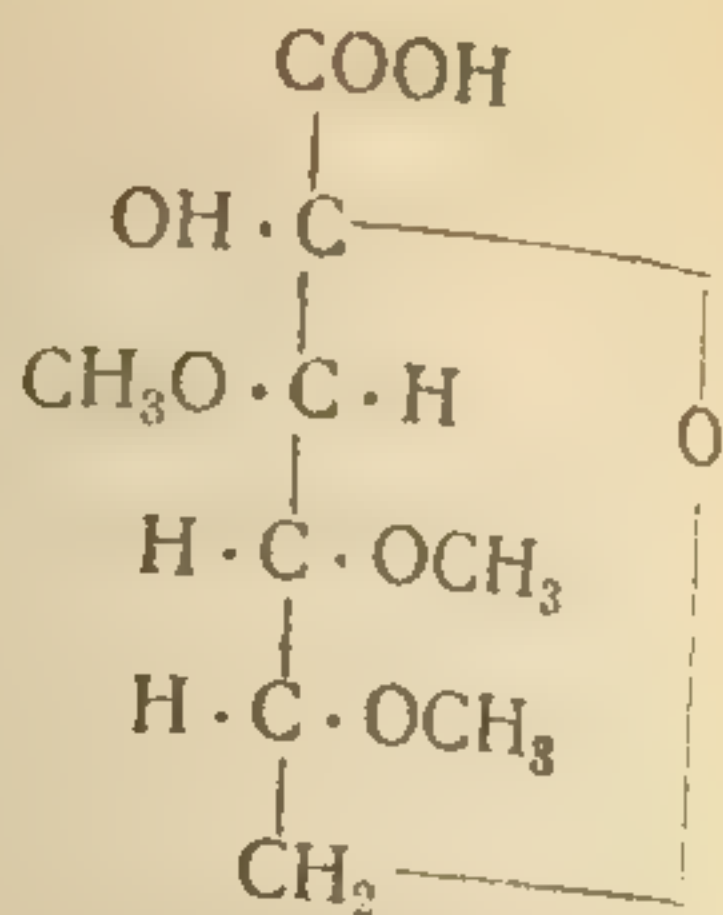
Строение фруктозы.

Фруктоза дает два кристаллических метил-фруктозида, формы α и β . При метилировании получается тетраметилфруктоза с $[\alpha]_D = 124,7^\circ$. Она не поддается действию брома; под влиянием азотной кислоты редуцирующая группа не испытывает разруше-

ния, окисление происходит в прилегающей группе: $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ она превращается в карбоксил с образованием триметилфруктуроновой кислоты.

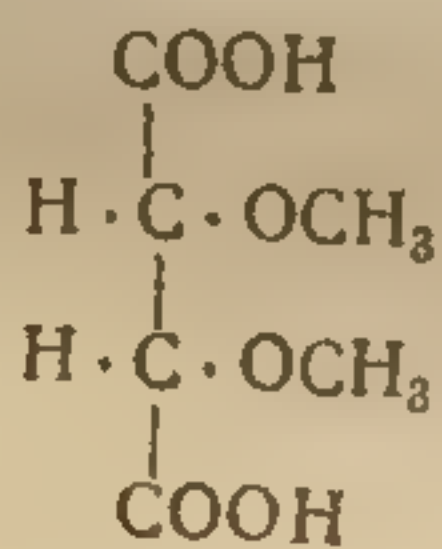


1.3.4.5-триметилфруктозил

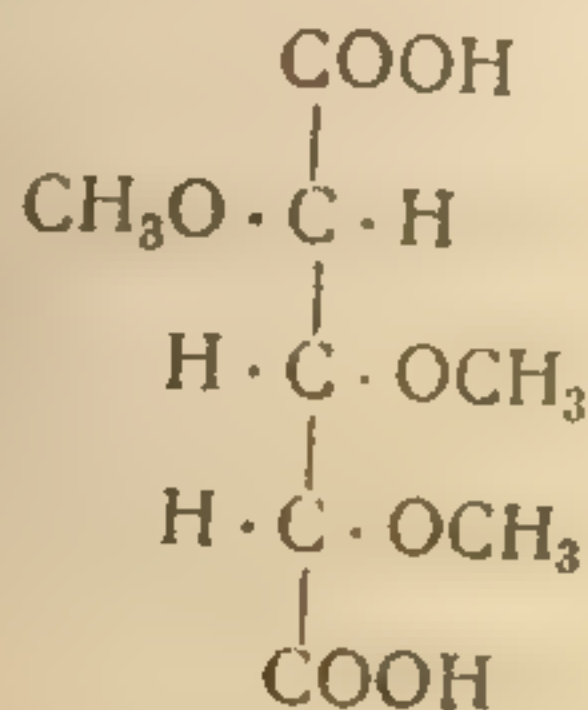


3.4.5-триметилфруктуроновая кислота

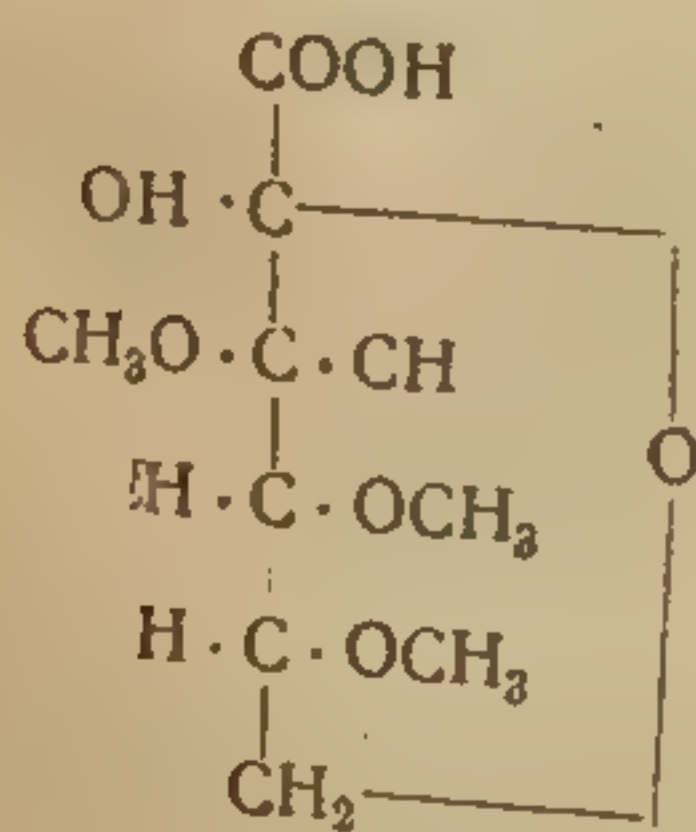
При действии более концентрированной азотной кислоты триметилфруктуроновая кислота дает смесь i-диметоксиянтарной и d-аработриметоксиглутаровой кислот.



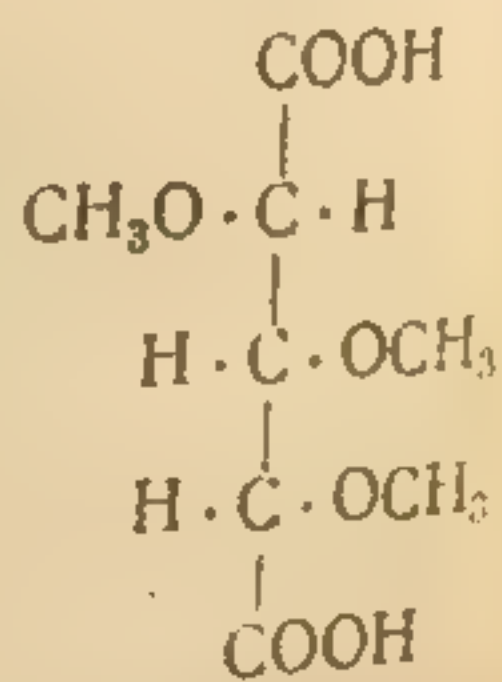
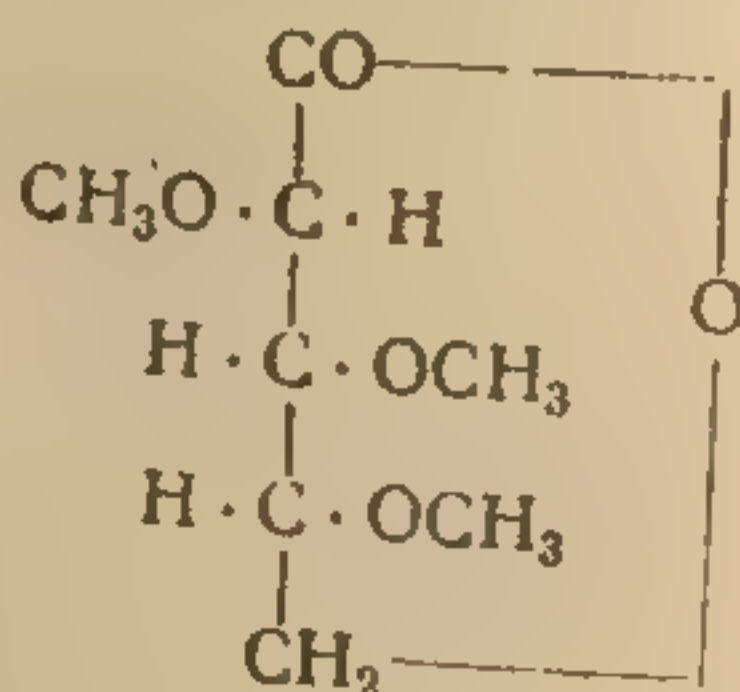
и



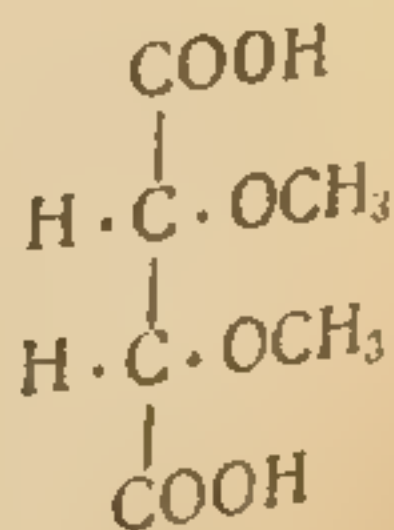
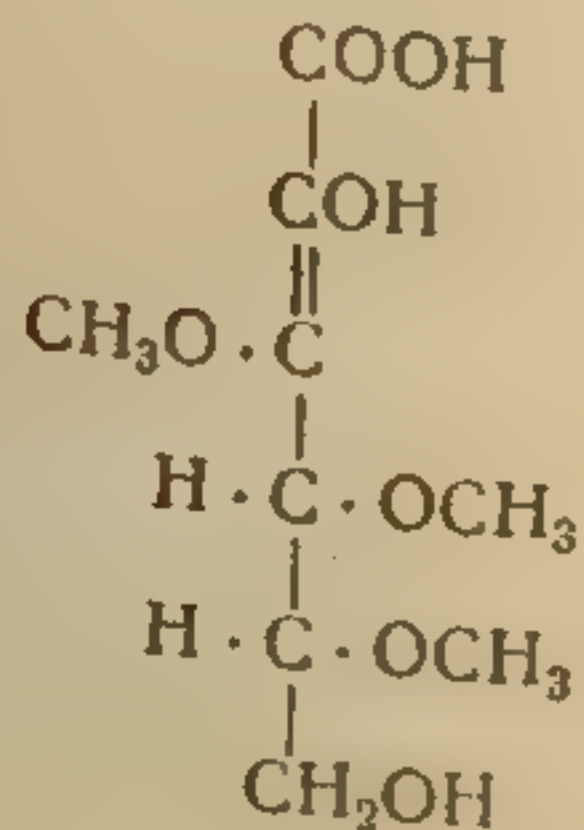
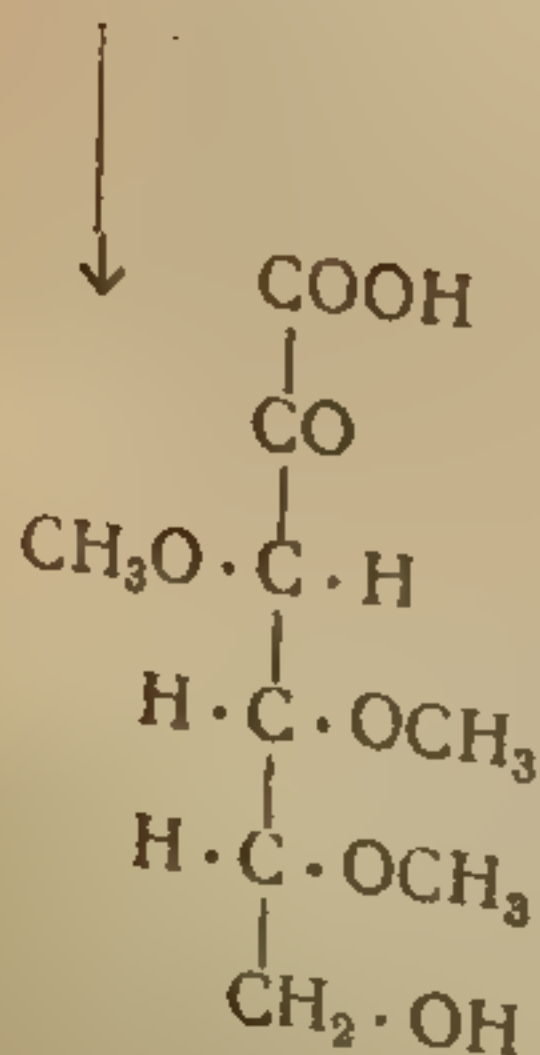
Окисление триметилфруктуроновой кислоты идет двумя путями:



(отщепление CO_2)



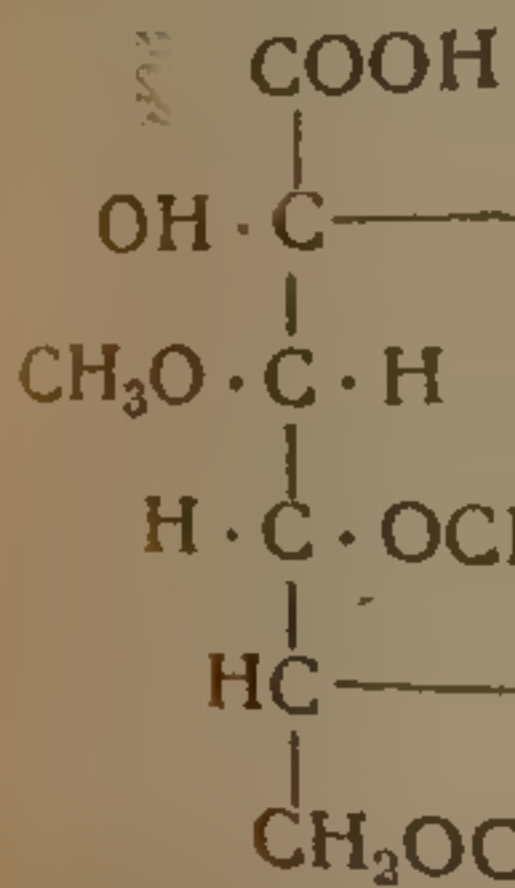
d-аработриметоксиглутаровая кислота



Нестабильная она встречается всегда имеют состав дитя в состав установили для вания следующая из сахарозы производные д метильные гру фураля:

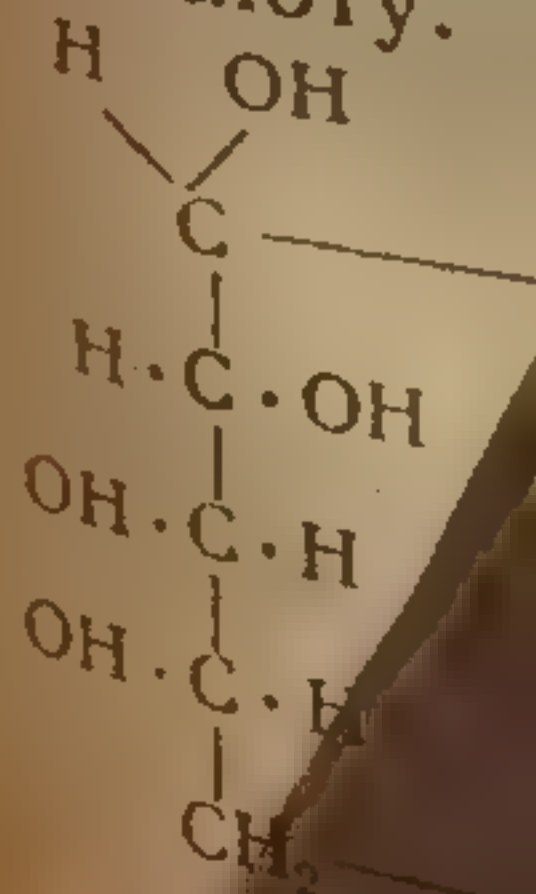
При окисле получена жидк с кристаллическ ной фруктозы; которая исчеза

Под влияни новая кислота п дроксидиметокс

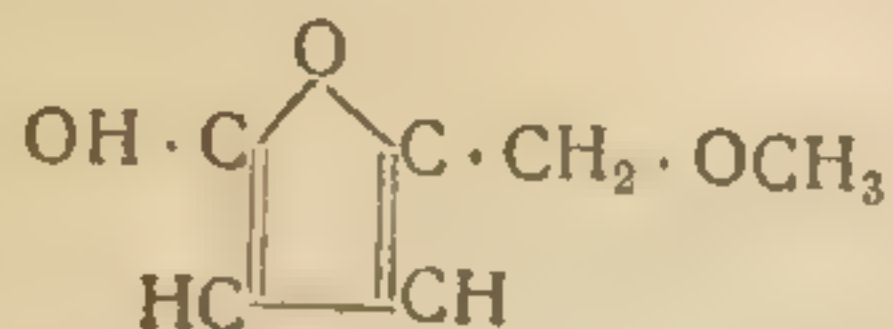


3.4.6-триметокси-фруктуроновая кислота

Стабильная торый после ме бинозид α с т. После гидр ляется в триме вую кислоту.

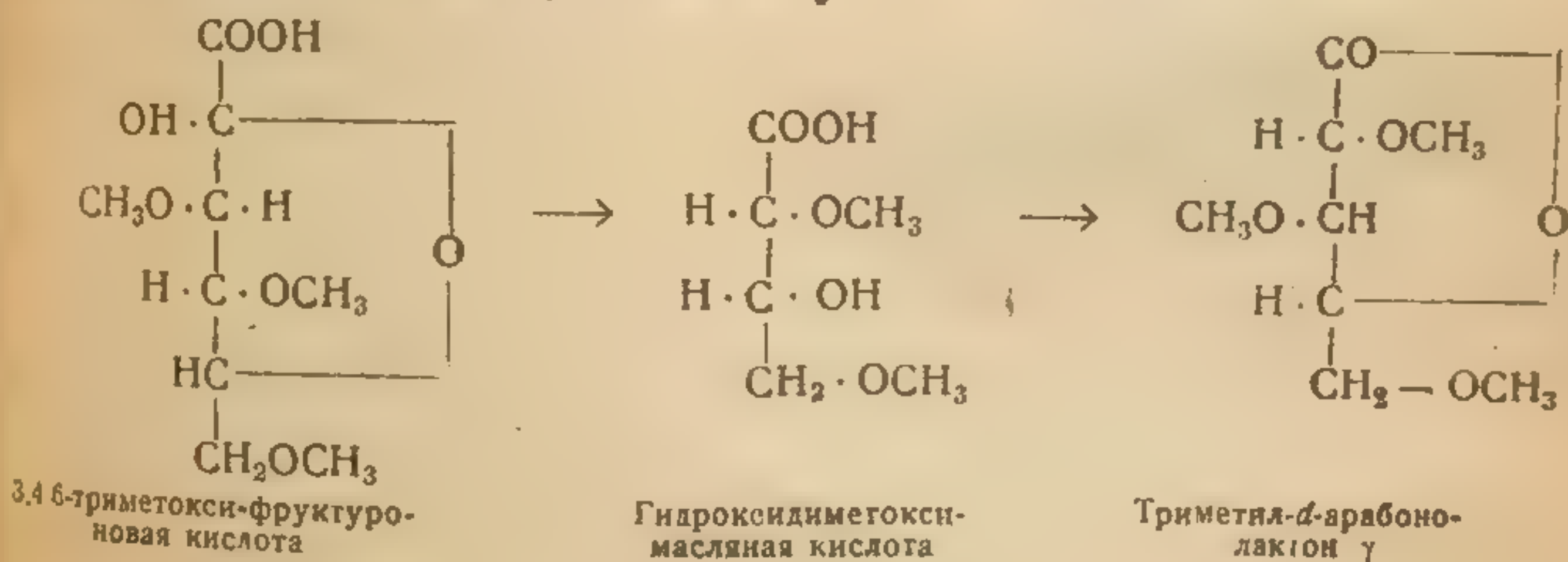


Нестабильная форма фруктозы имеет особое значение, ибо она встречается в природе, тогда как другие натуральные сахара всегда имеют стабильные формы. Нестабильная фруктоза находится в составе сахарозы и инулина. Harworth, Hirst и Nicholson установили для нестабильной фруктозы строение <2.5> на основании следующих наблюдений: тетраметилфруктоза, происходящая из сахарозы, гораздо легче разлагается, чем тетраметильные производные других гексоз; 8%-HCl при 80° отщепляет три метильные группы и превращает ее в ω-метокси-5-метилфурфураль:



При окислении тетраметилфруктозы азотной кислотой была получена жидкая триметилфруктурановая кислота, изомерная с кристаллической триметилфруктурановой кислотой из стабильной фруктозы; обе они обладают редуцирующей способностью, которая исчезает после метилирования.

Под влиянием щелочного перманганата триметилфруктурановая кислота превращается в триметил-*d*-арабонолактон γ и гидроксидиметоксимасляную кислоту:

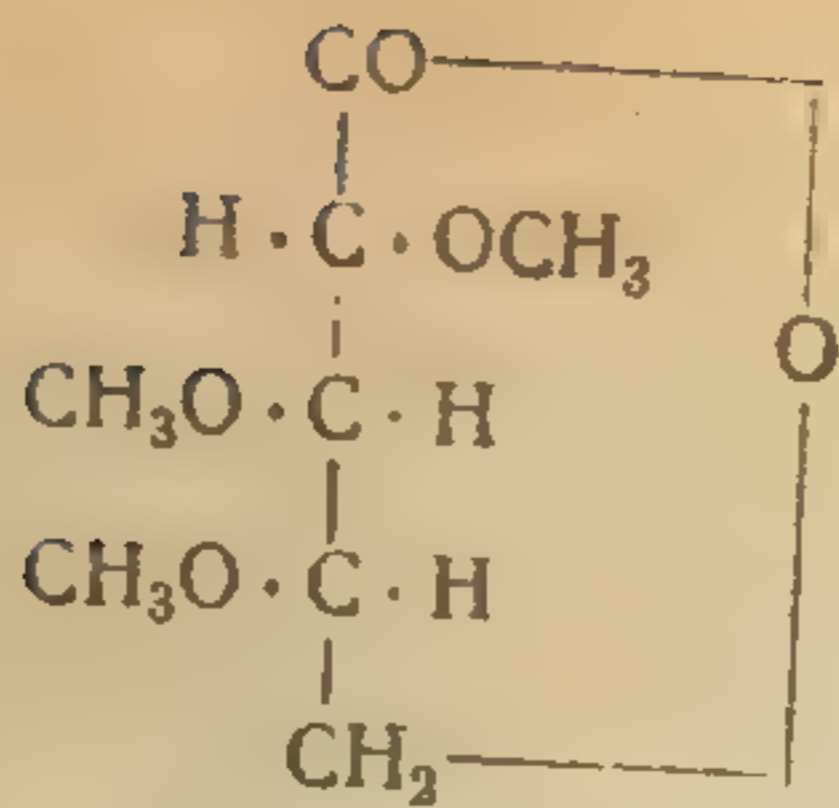


Строение арабинозы.

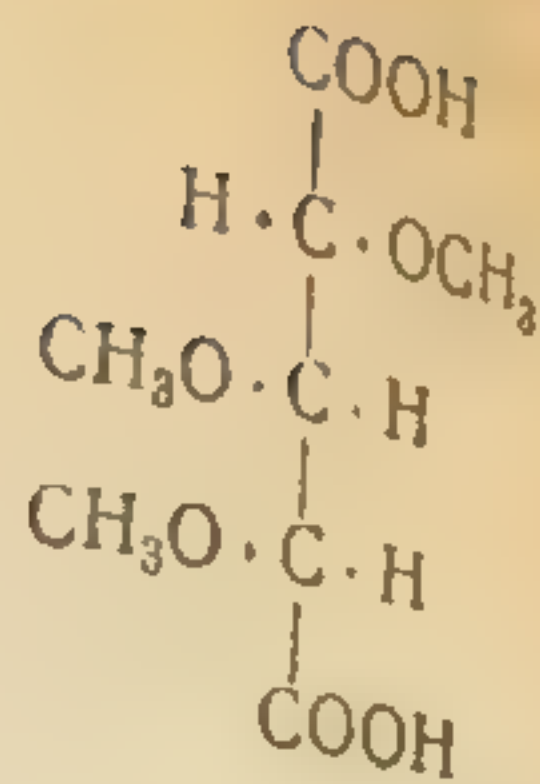
Стабильная форма арабинозы *l* дает метил-арабинозид α, который после метилирования превращается в триметилметил-*l*-арабинозид α с т. п. +44—46° и $[\alpha]_D = +223^\circ$.

После гидролиза он дает триметиларабинозу, которая окисляется в триметиларабонолактон δ и *l*-аработриметоксиглутаровую кислоту.



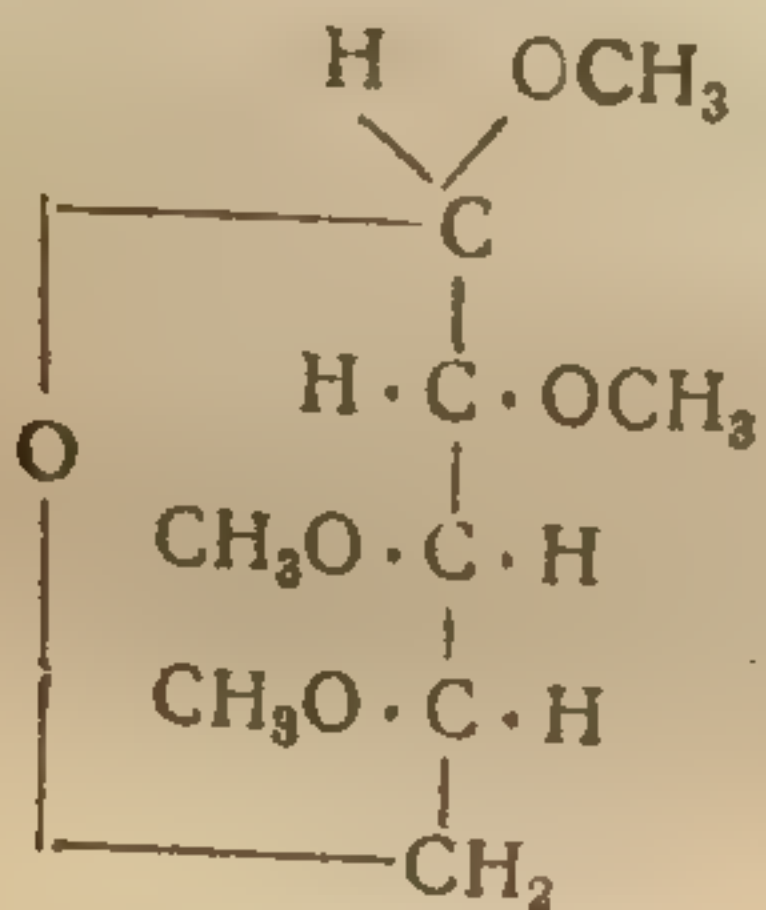


Триметил-*l*-арабоно-
лактон δ

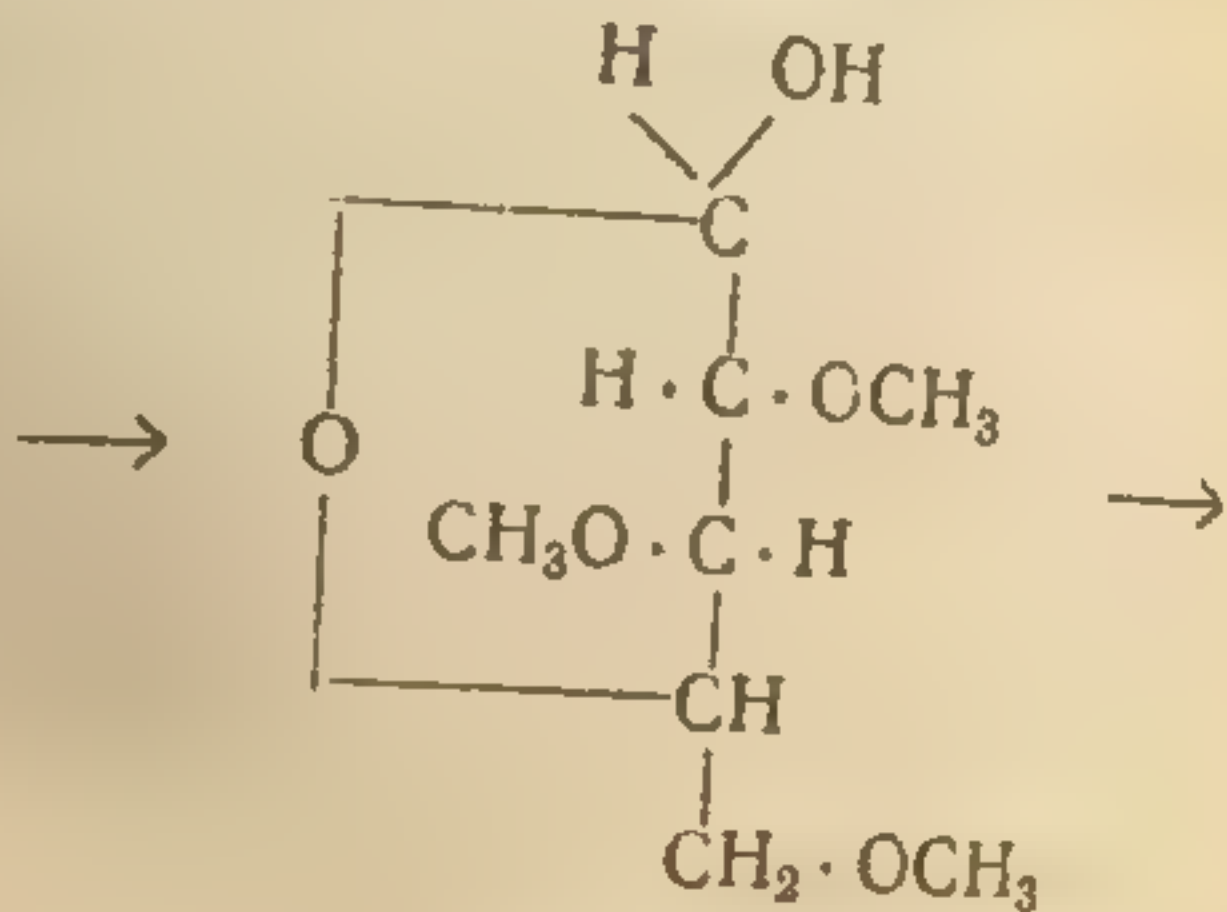


l-аработриметокси-
глутаровая кислота

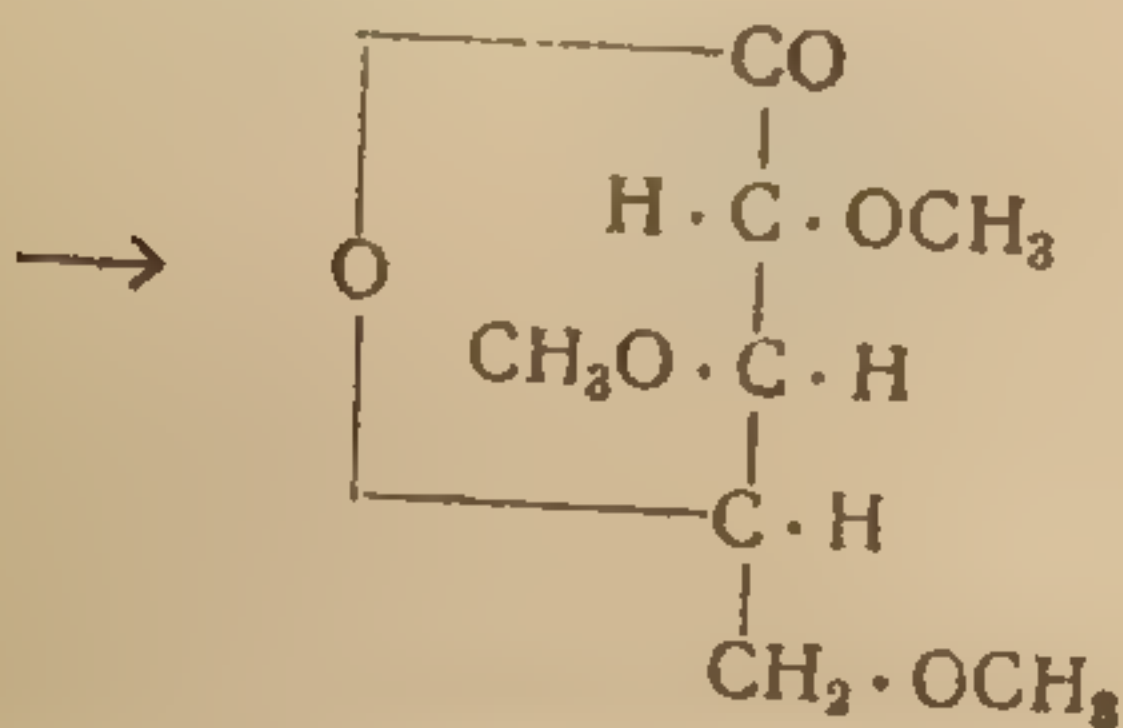
Нестабильная форма арабинозы имеет строение $\langle 1.4 \rangle$, судя по продуктам окисления *laevo*-2.3.5-триметилметил-*l*-арабинозида



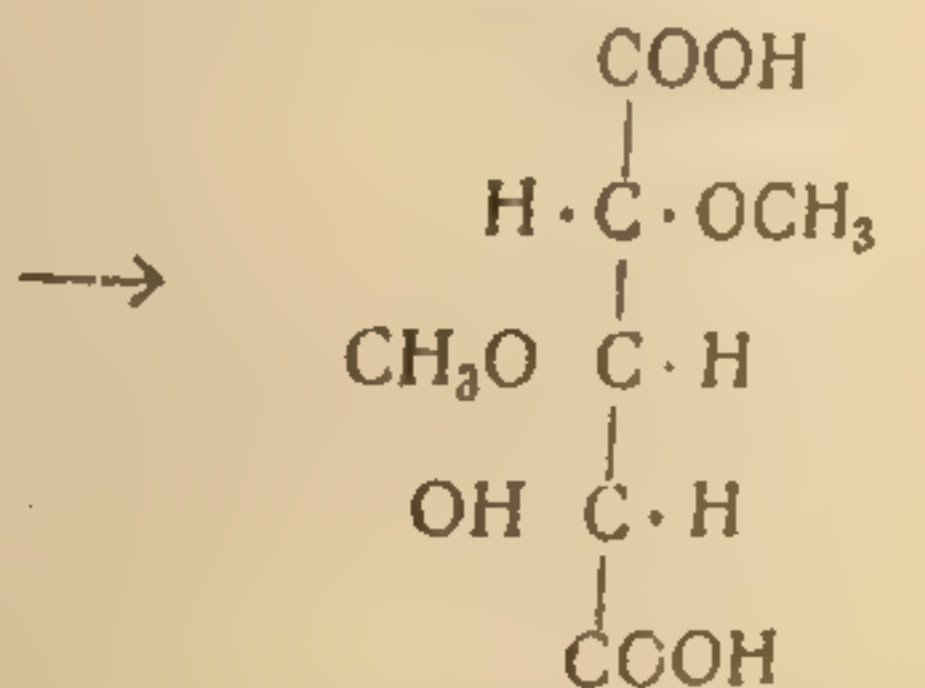
Триметилметил-
l-арабинозид (*laevo*)



Триметил-арабиноза - *l*-
(*laevo*)

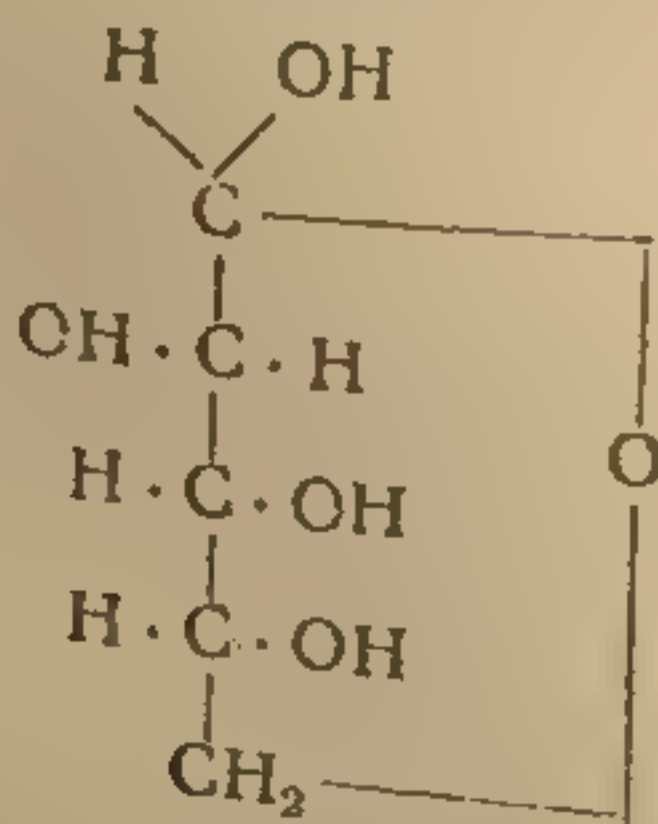


Триметил-*l*-арабонолактон
(*laevo*)

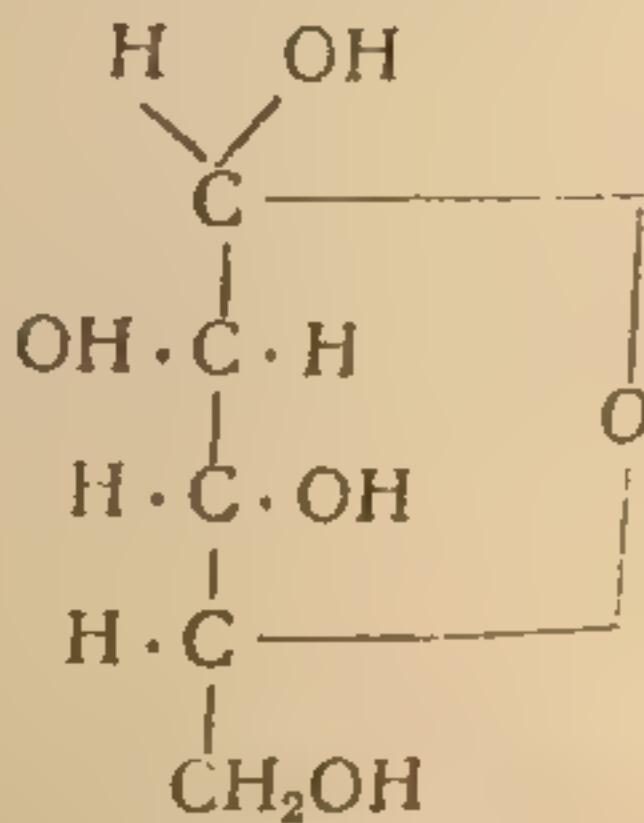


Диметоксигидроксиглу-
таровая кислота

Арабиноза *d* существует в двух формах.

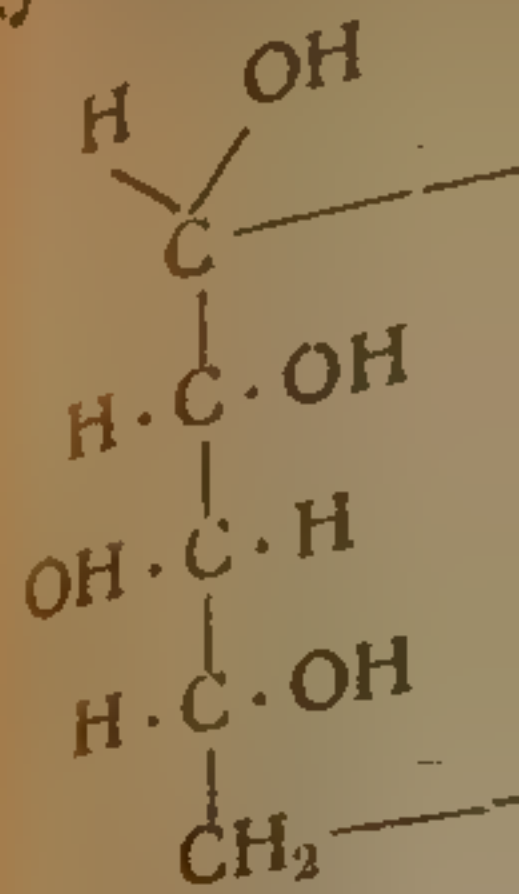


Стабильная арабиноза *d*
(*dextro*)



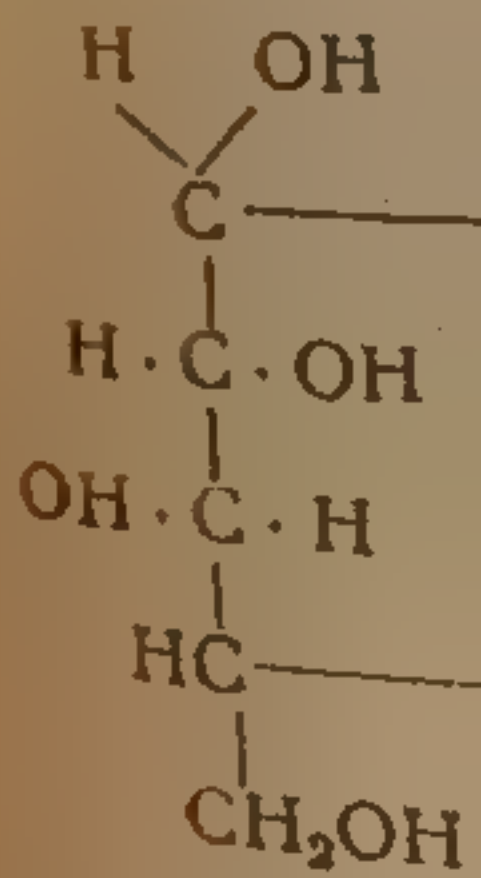
Нестабильная арабиноза *d*
(*dextro*)

Для стаби-
дующие пре



Ксилоза *d*
(*dextro*)

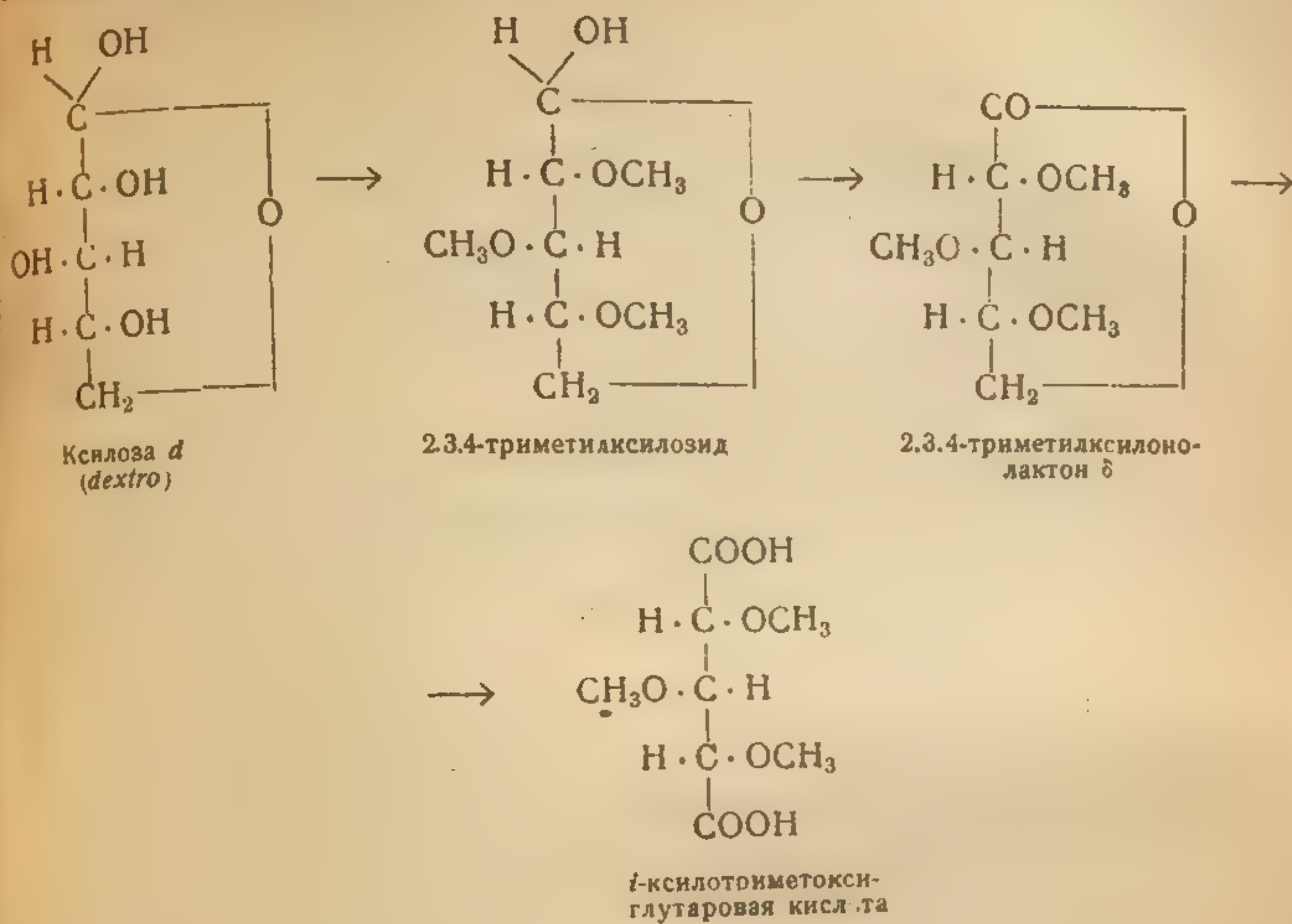
Нестабил



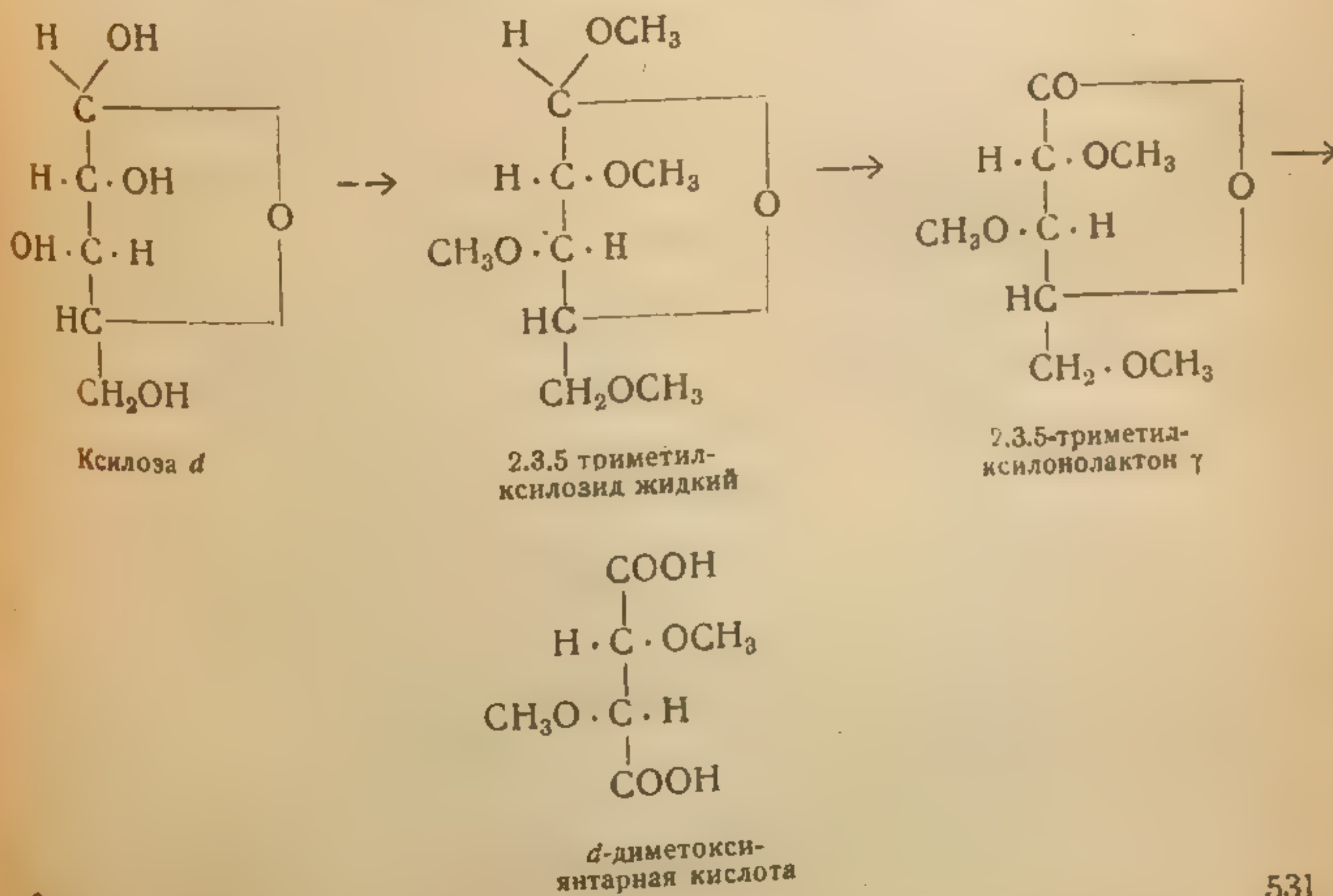
Ксилоза *d*

Строение ксилозы.

Для стабильной кристаллической ксилозы *d* характерны следующие превращения:

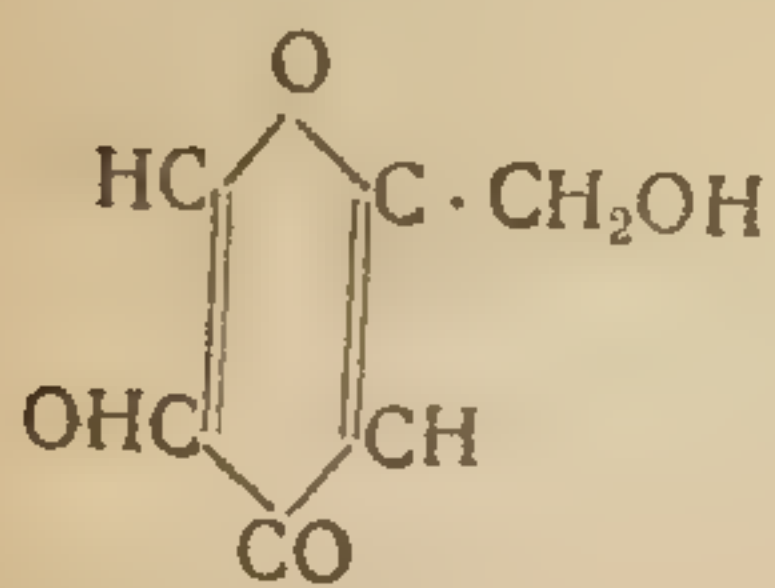


Нестабильная ксилоза *d* дает следующие переходы:

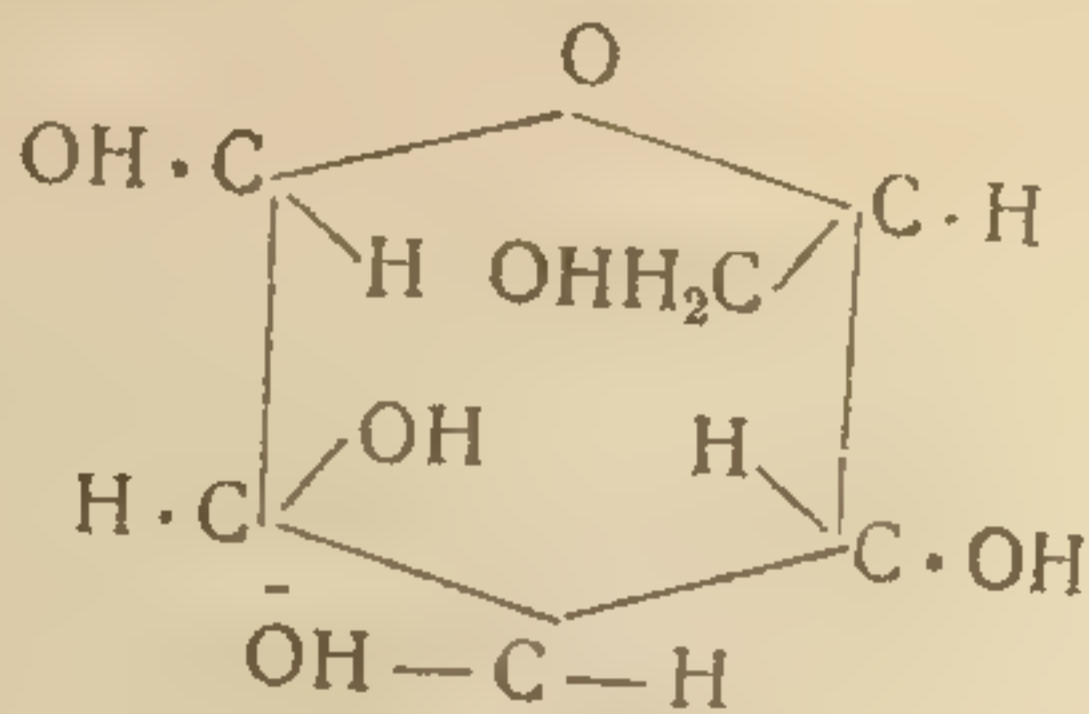


10. Циклические формы глюкоидов.

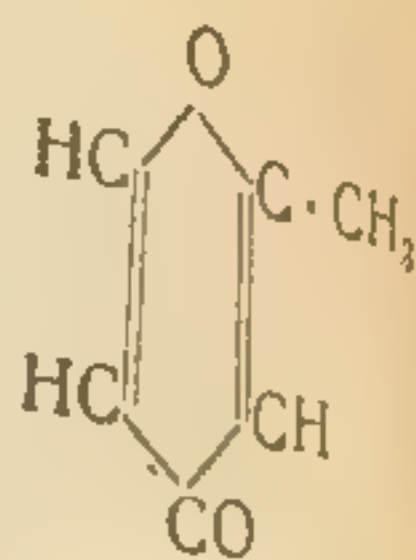
Aspergillus oryzae, вегетируя на „койи“, ростках риса или на глюкозе, образует феноло-спиртовое производное пирана или так называемую койевую кислоту.



Койевая кислота

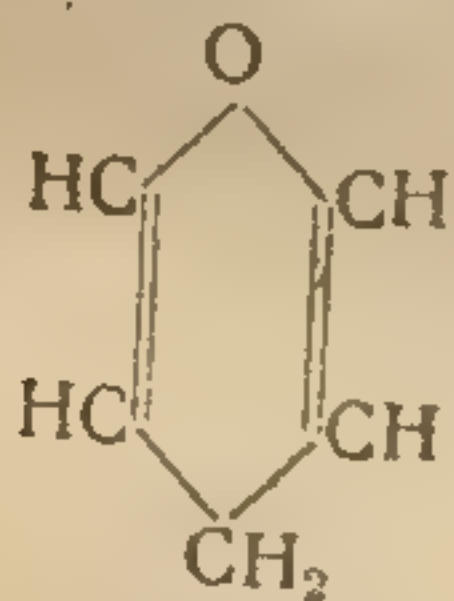


Глюкоза β

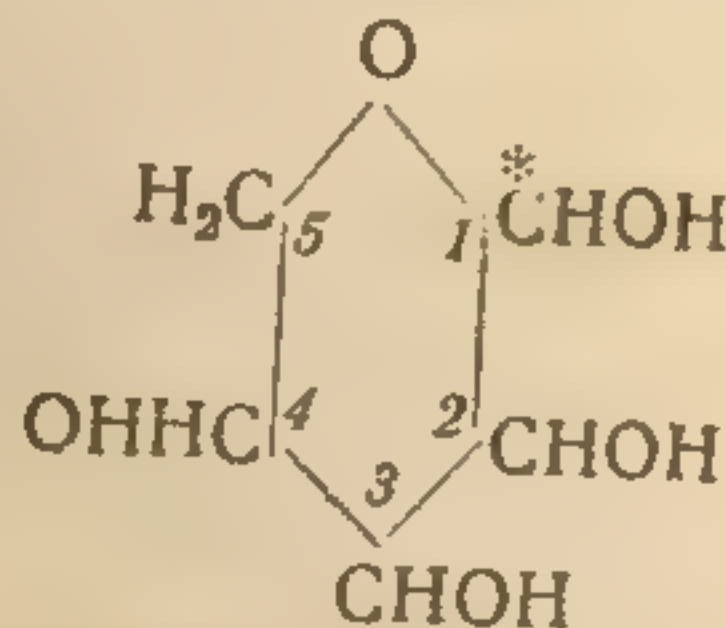


Мальтол

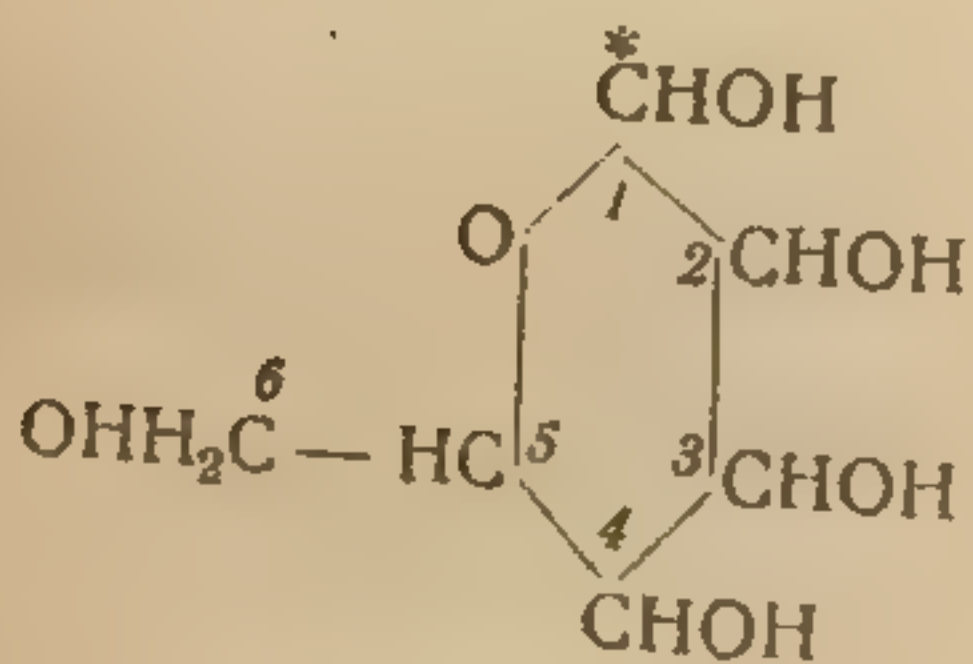
При нагревании солода образуется мальтол или метилгидроксипирон. Эти соединения находятся в генетической связи с гексагональной формулой глюкозы. Озы представляют собою производные пирана, или являются пирозами.



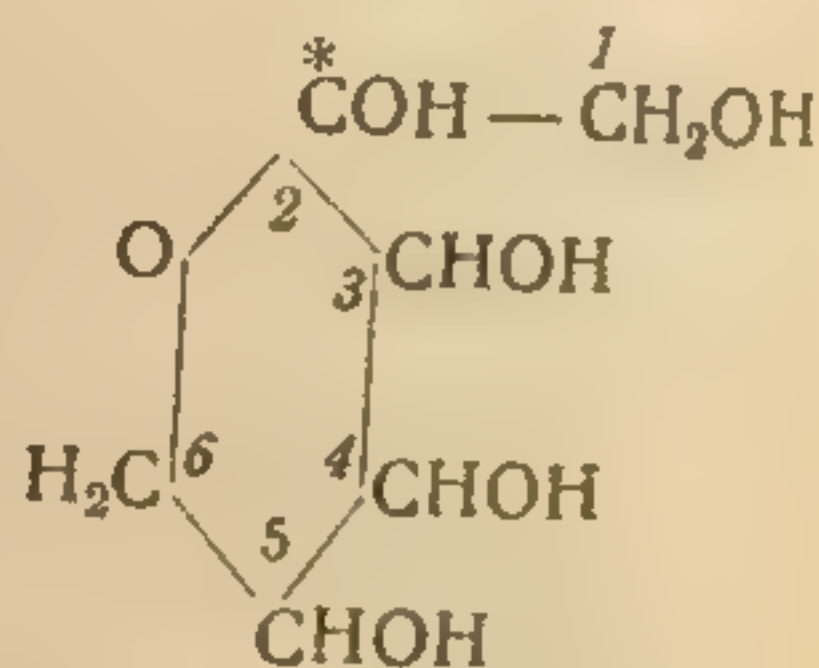
Пиран



Пираноза (пентоза)



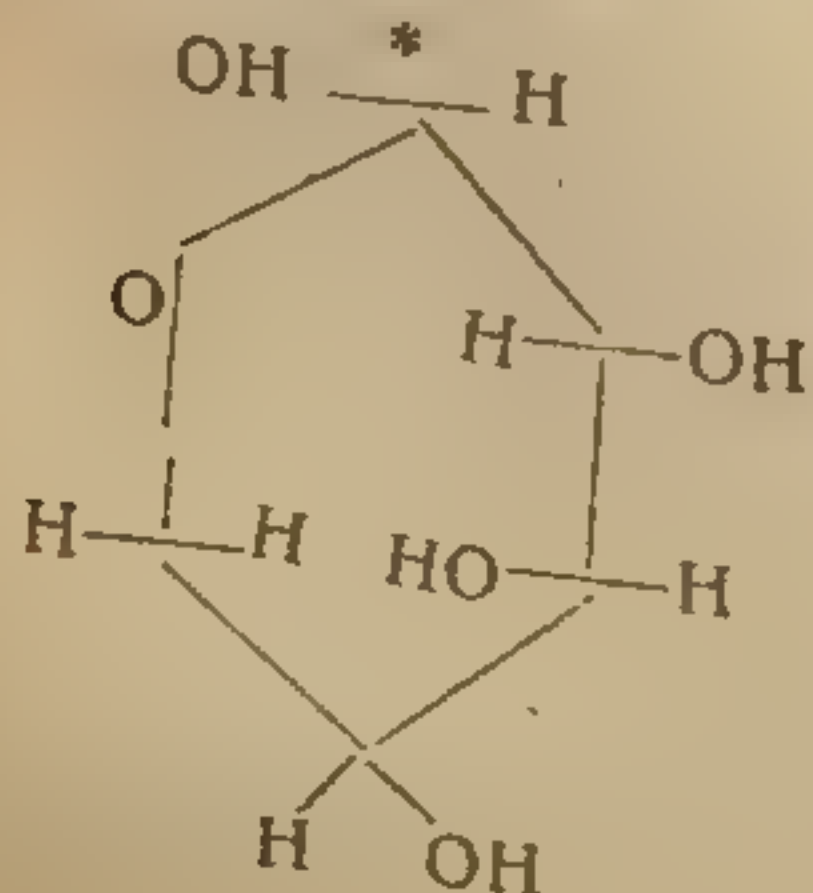
Альдогексопираноза



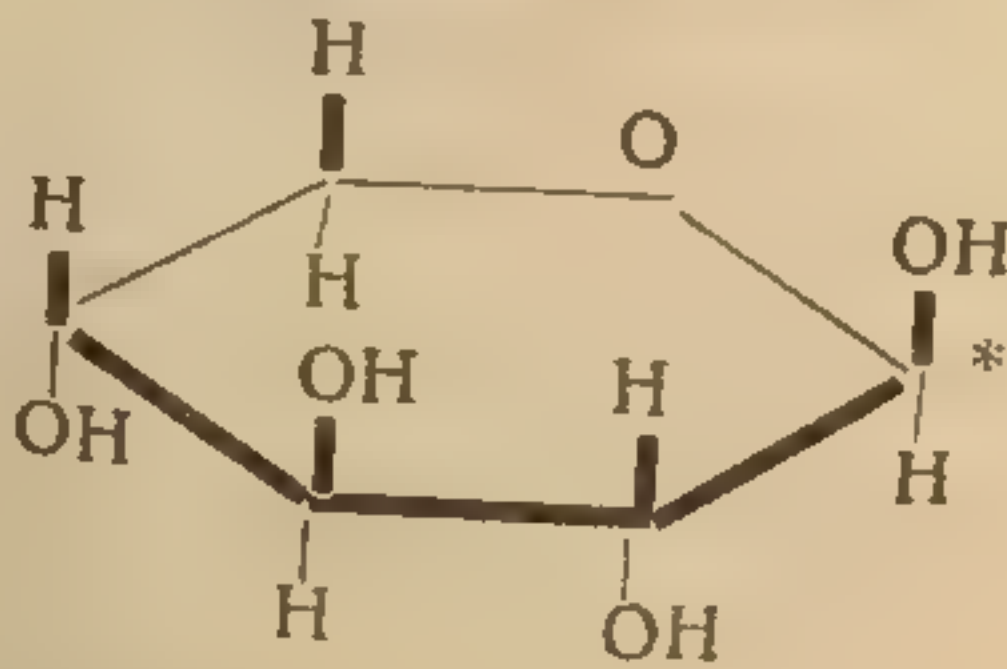
Кетогексопираноза

Отдельные пентозы: арабопираноза, ликсопираноза и рибопираноза имеют следующие строения и конфигурации:

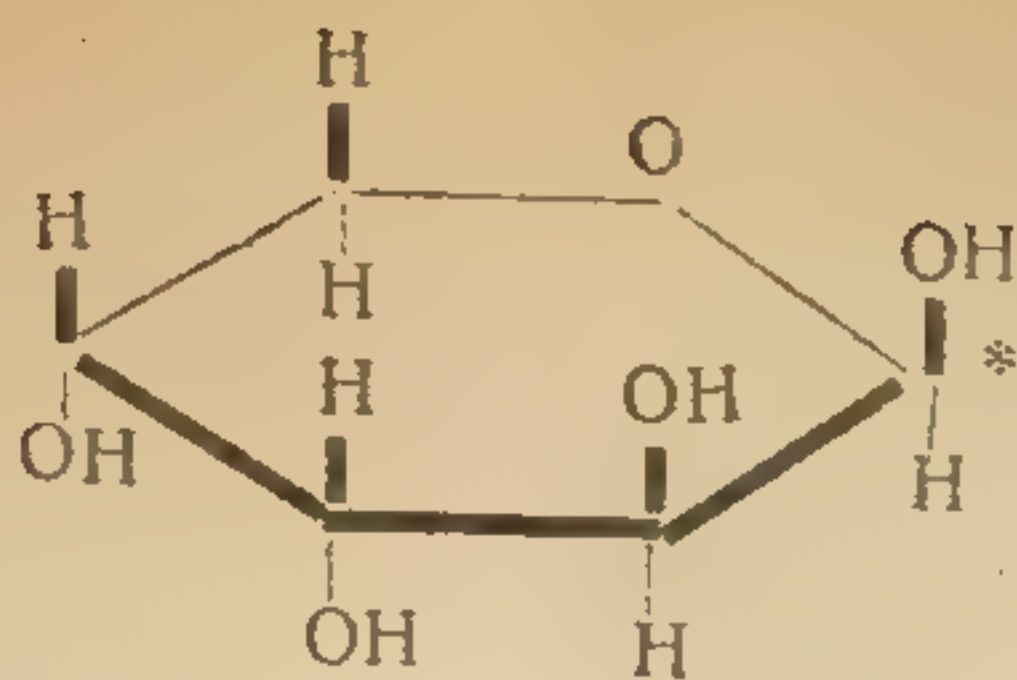
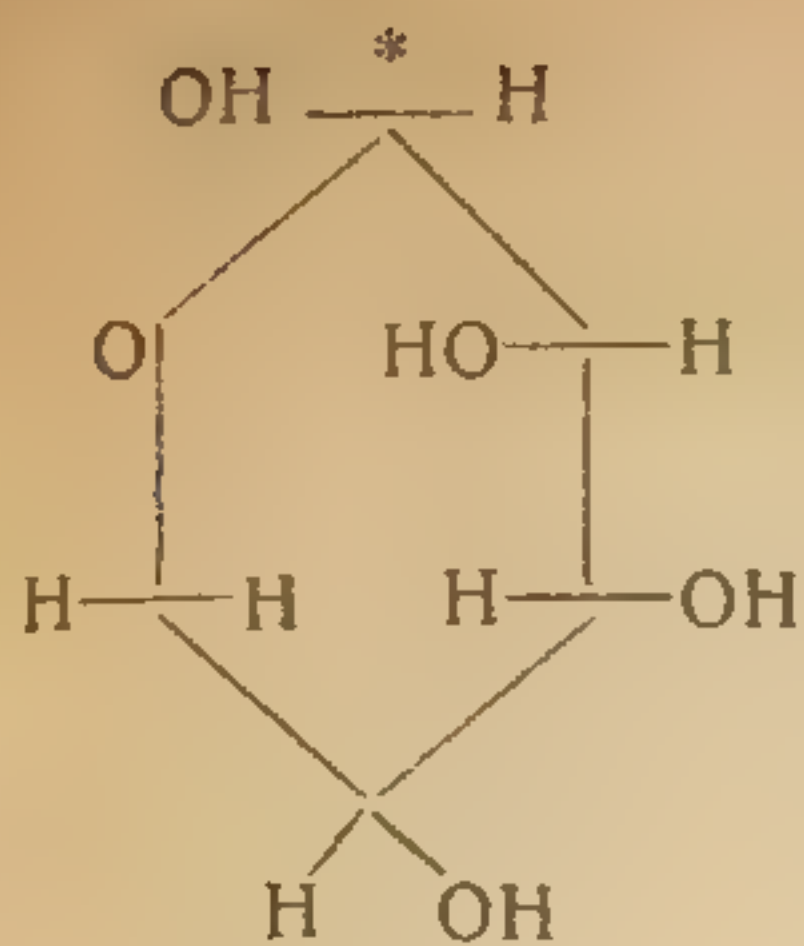
Формулы Bridel'я



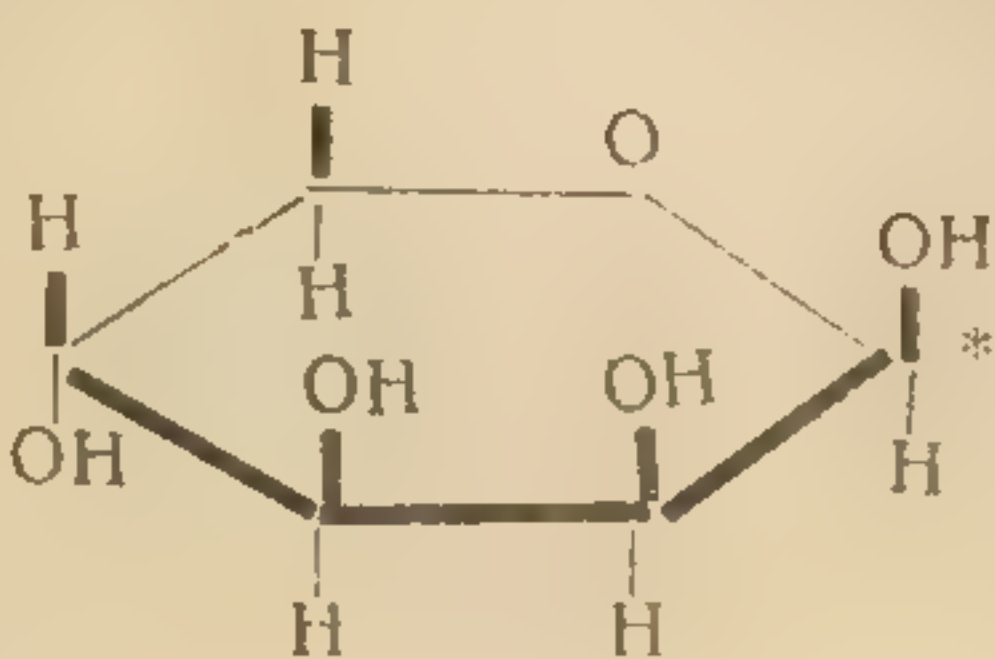
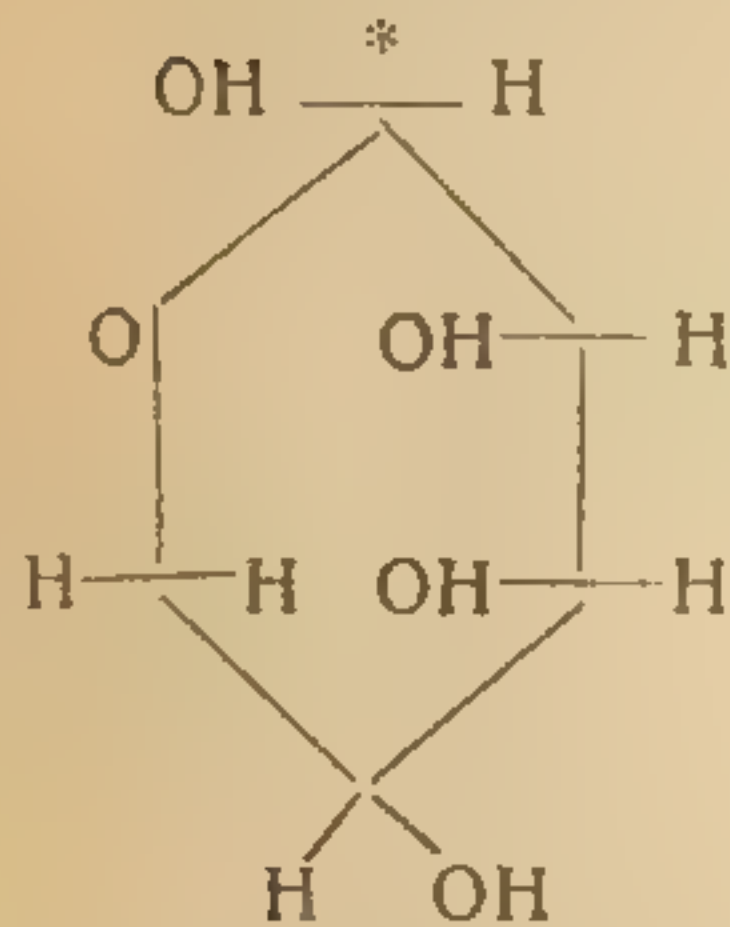
Формулы Hawort'a



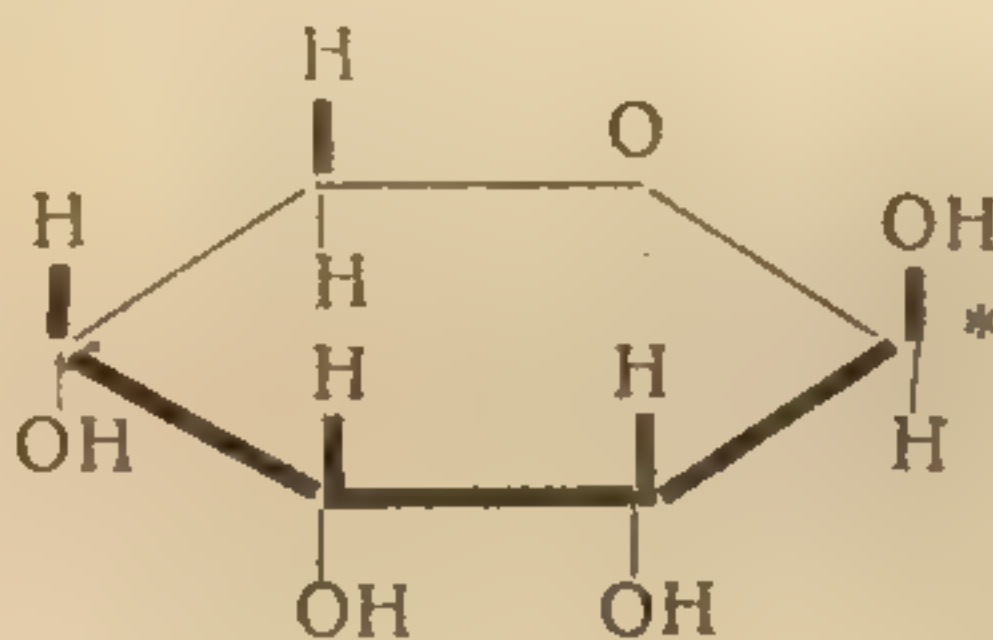
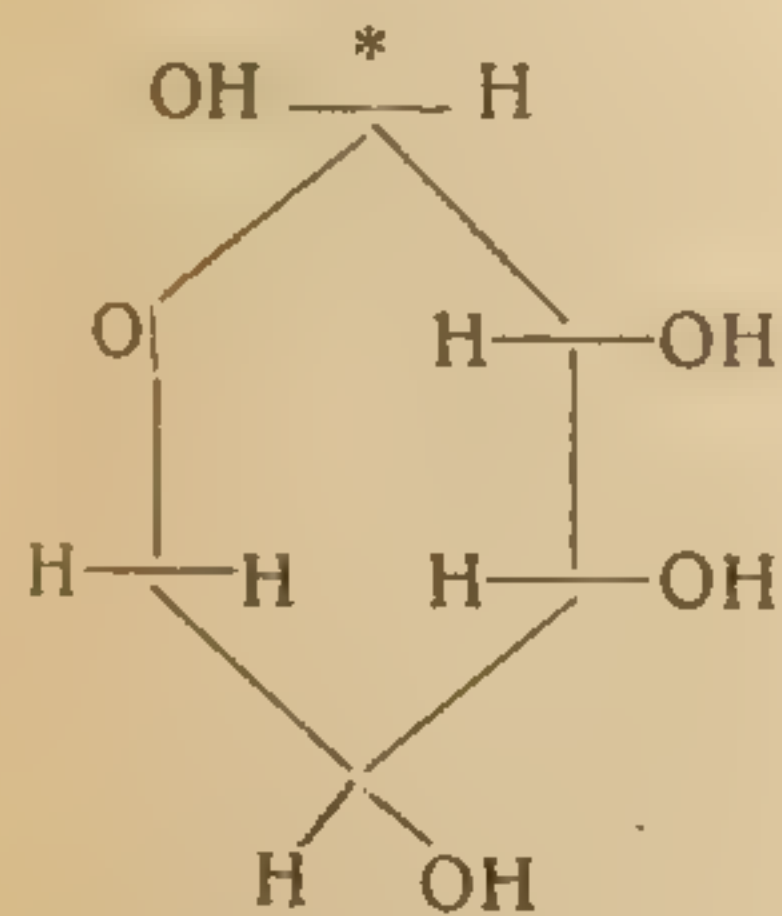
d-ксилопираноза



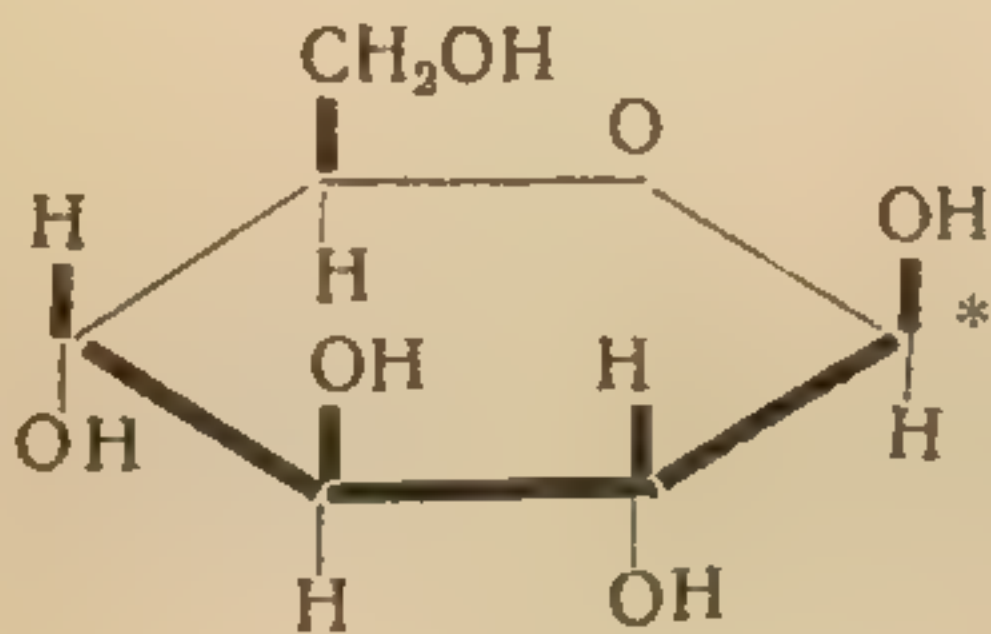
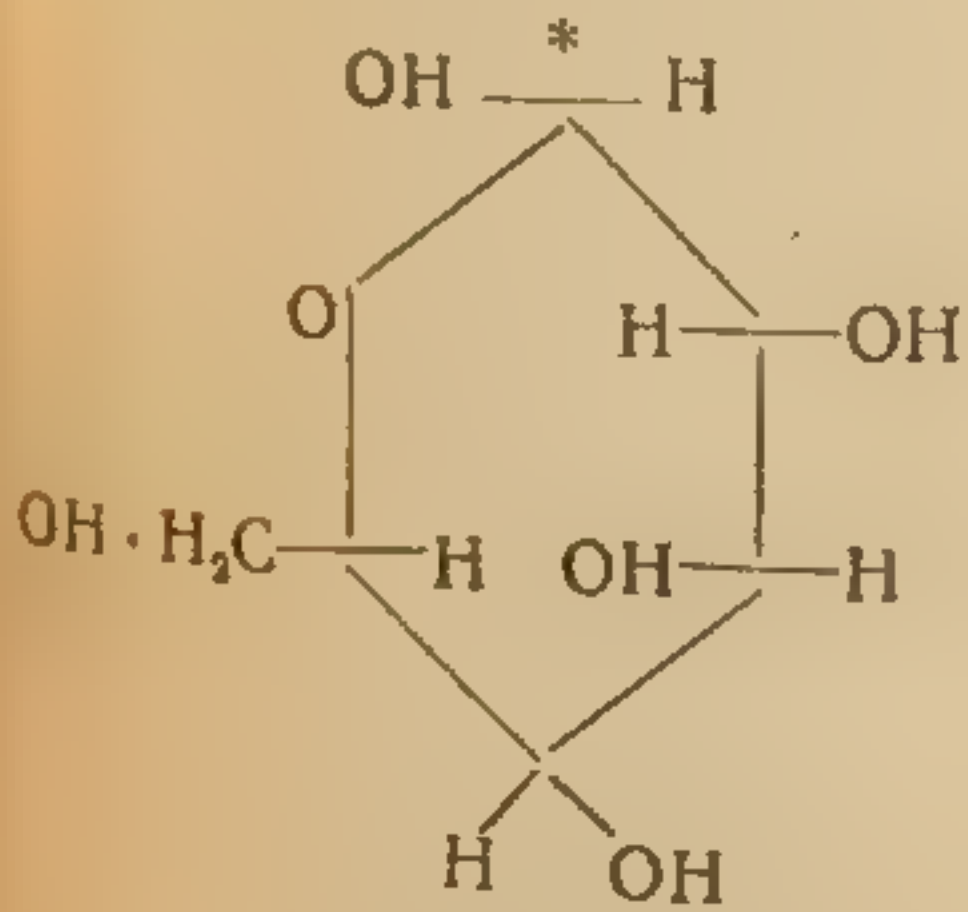
d-арабопираноза



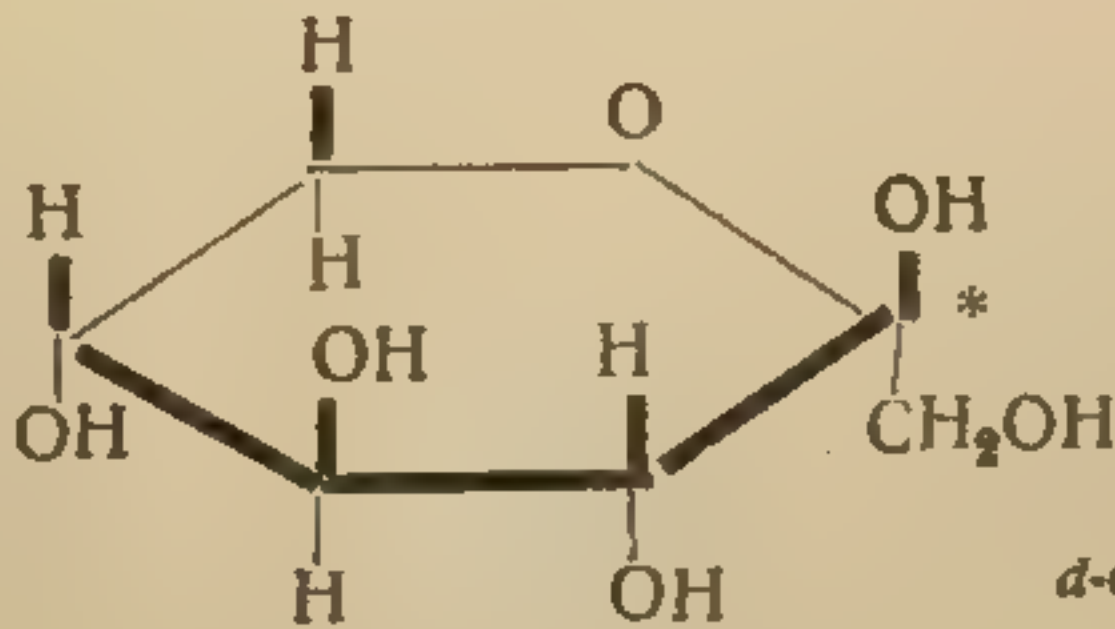
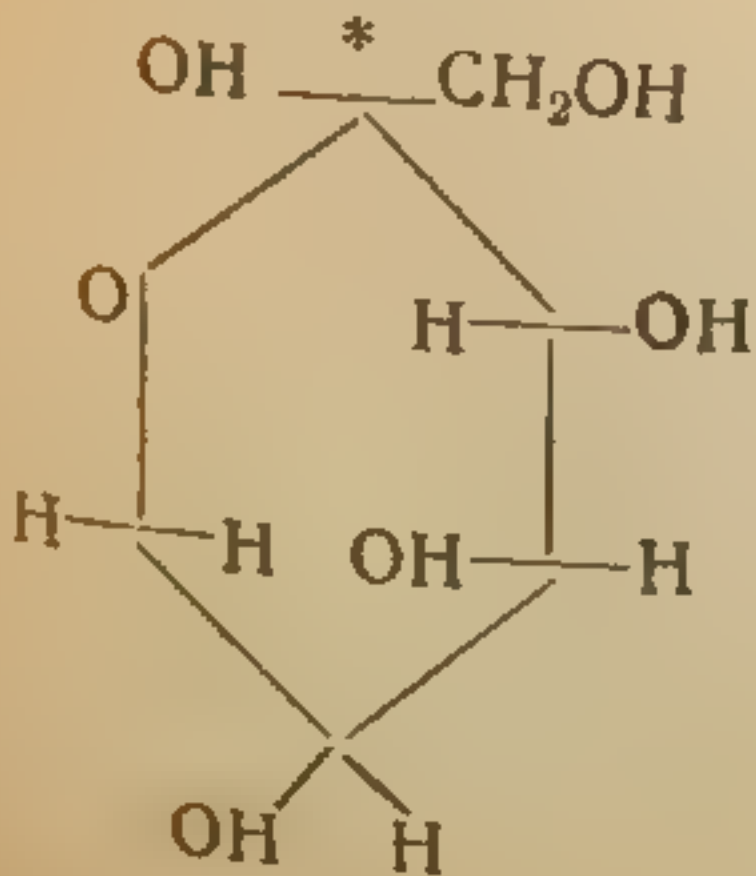
d-ликсопираноза



d-рибопираноза

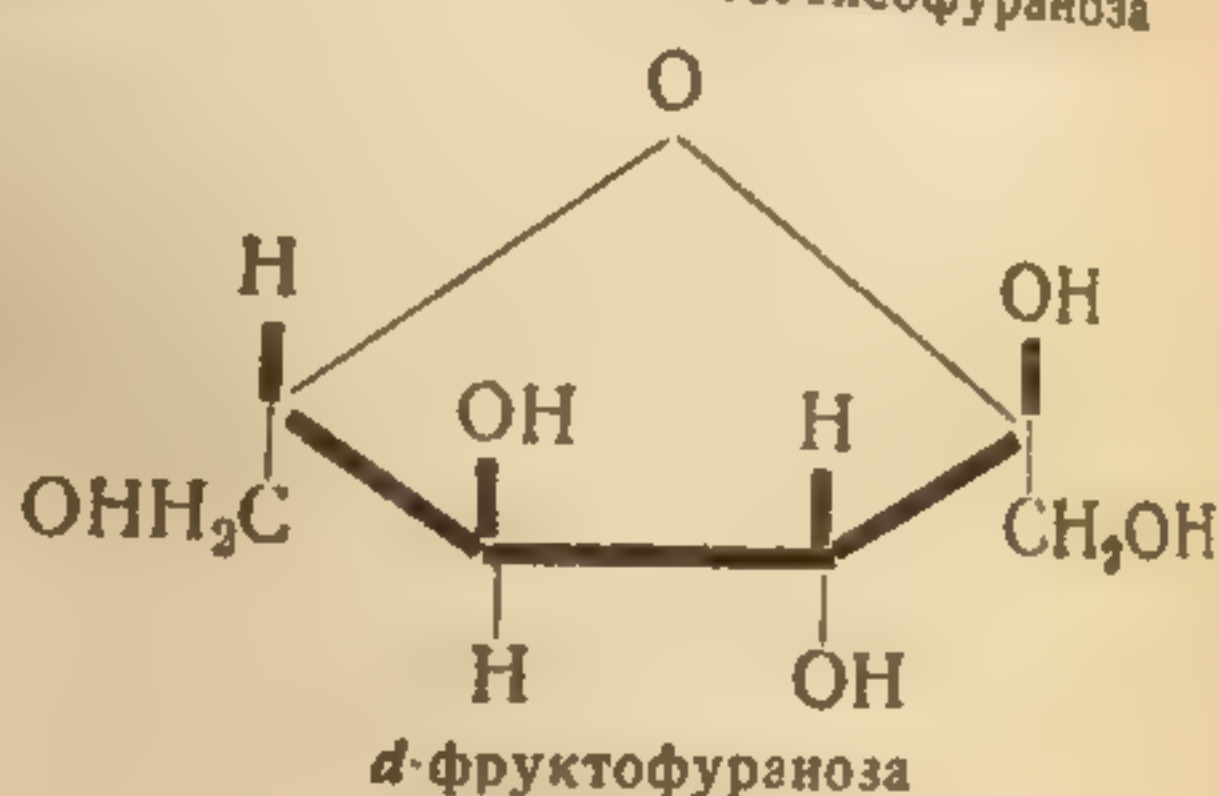
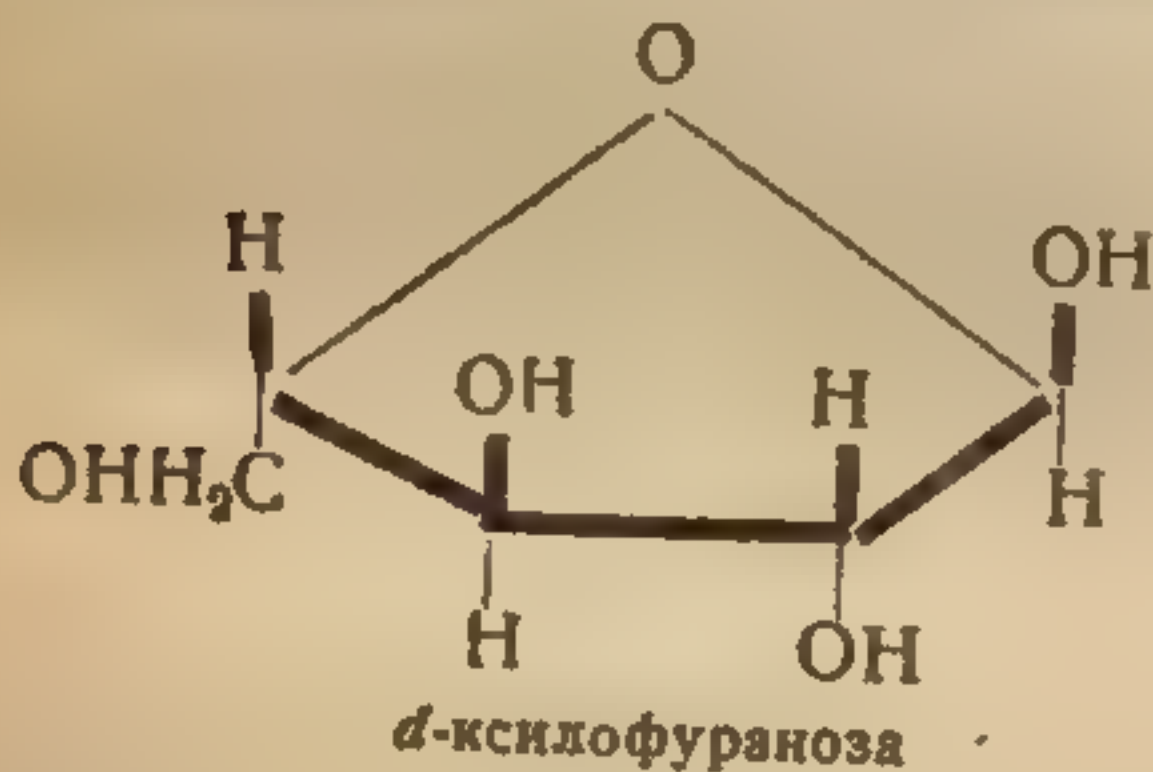
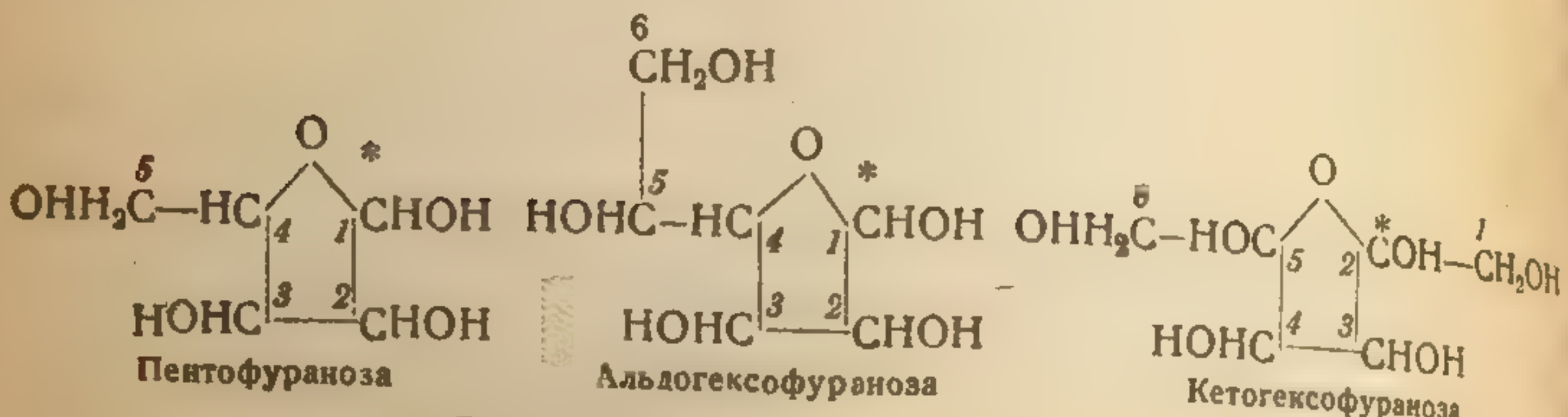
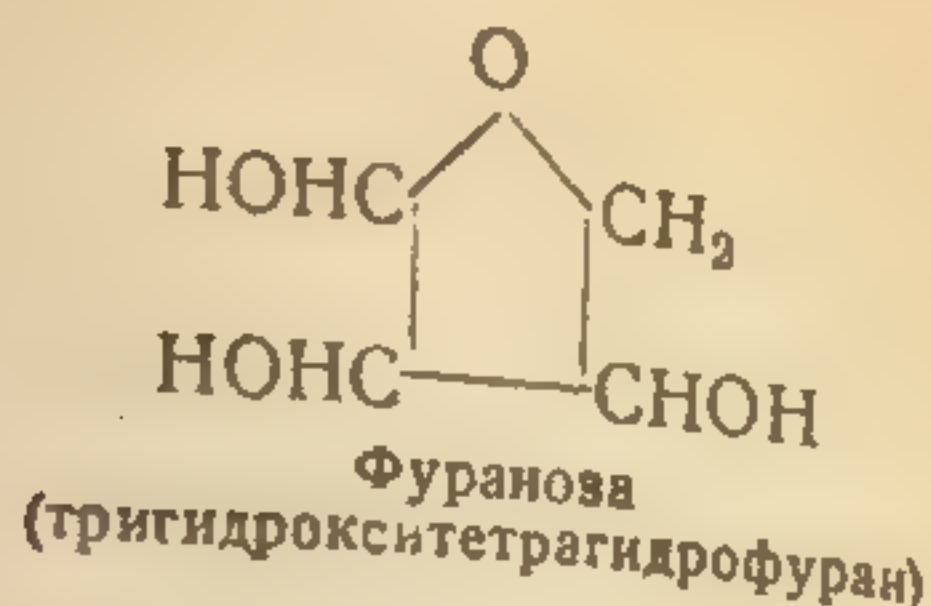
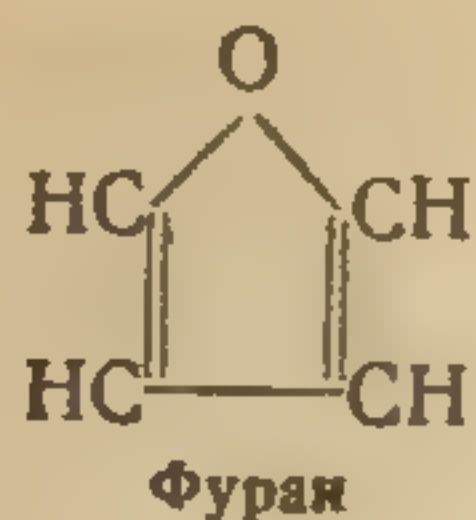


d-глюкопираноза



d-фруктопираноза

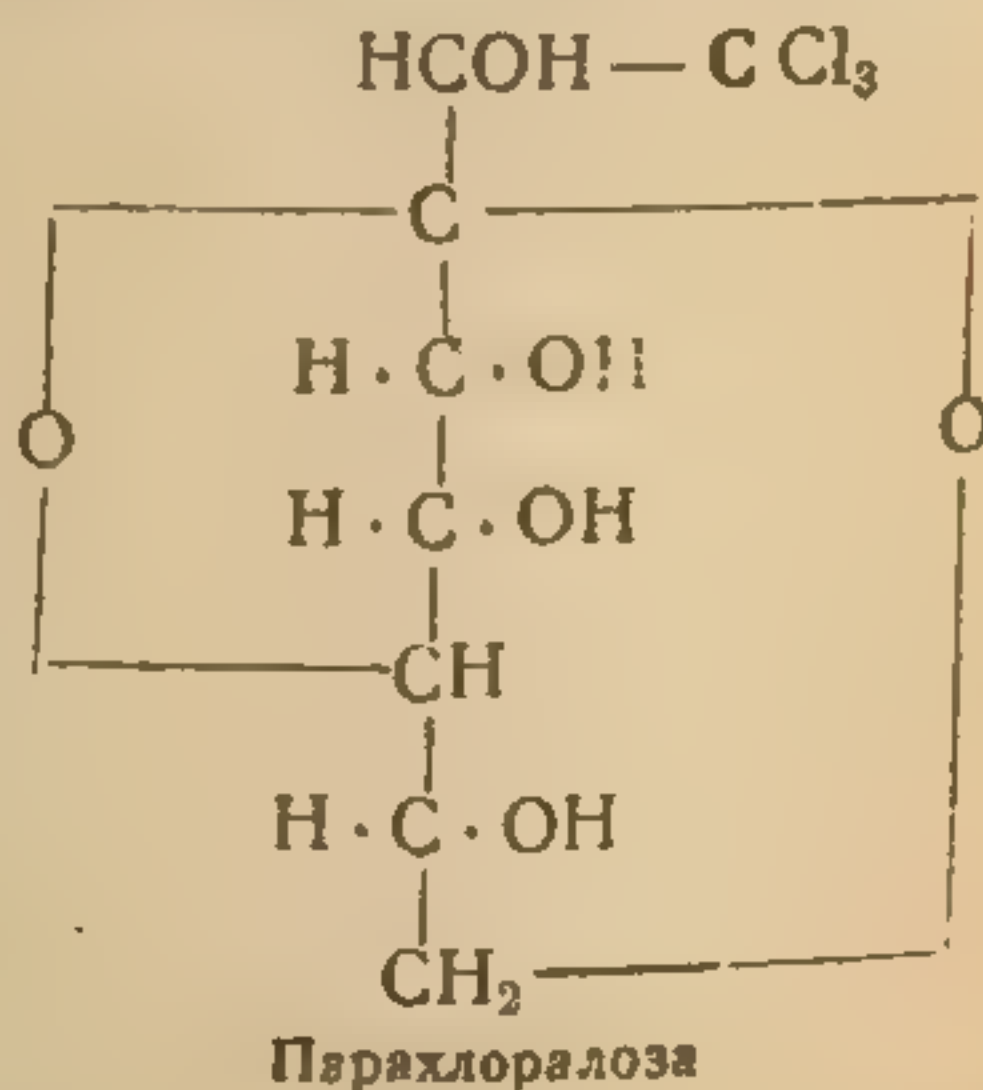
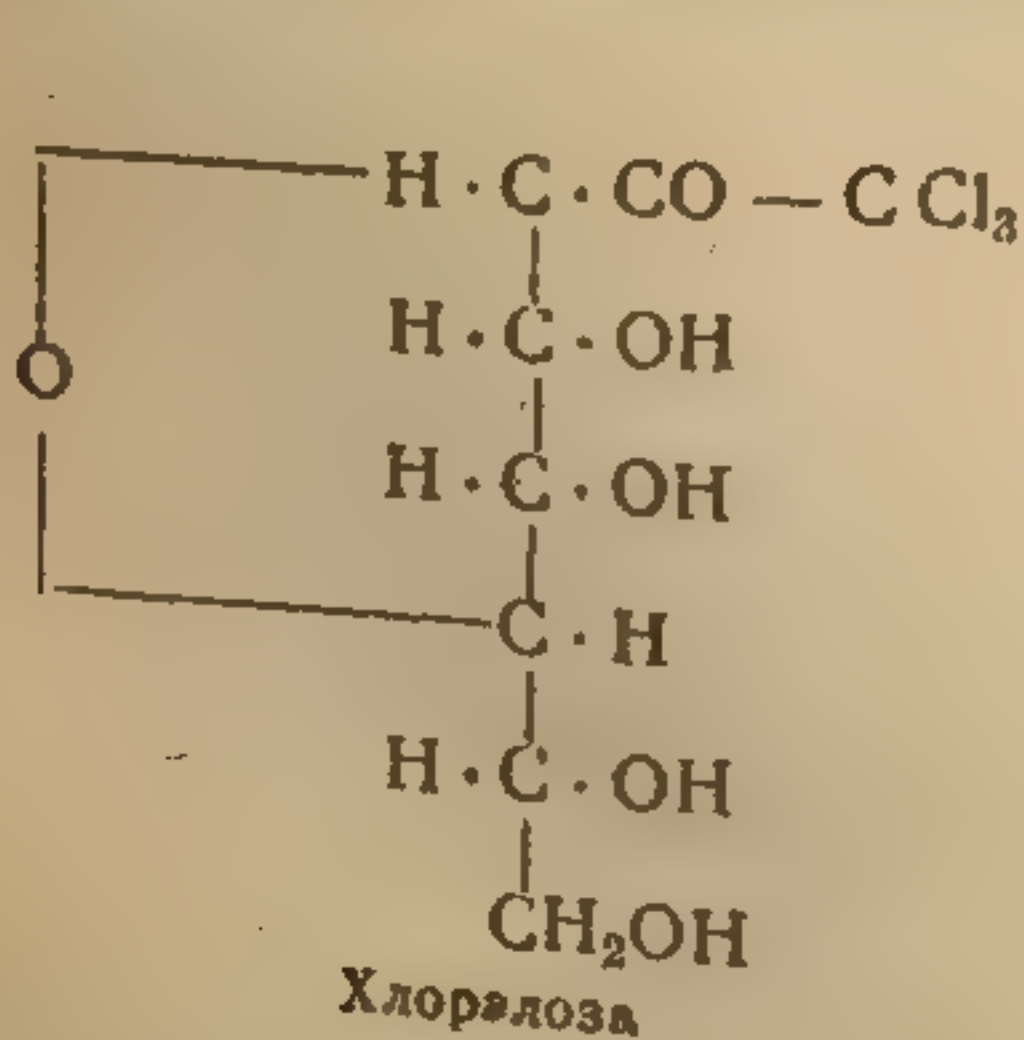
Нестабильные формы оз являются дериватами фурана, или фуранозами.



Термин пираноза означает формы: стабильную: $\langle 1 \cdot 5 \rangle$ оксидную, δ -оксидную, амиленоксидную, нормальную. Термин фураноза представляет синоним форм: γ -оксидной, бутиленоксидной, $\langle 1 \cdot 4 \rangle$ -оксидной, нестабильной.

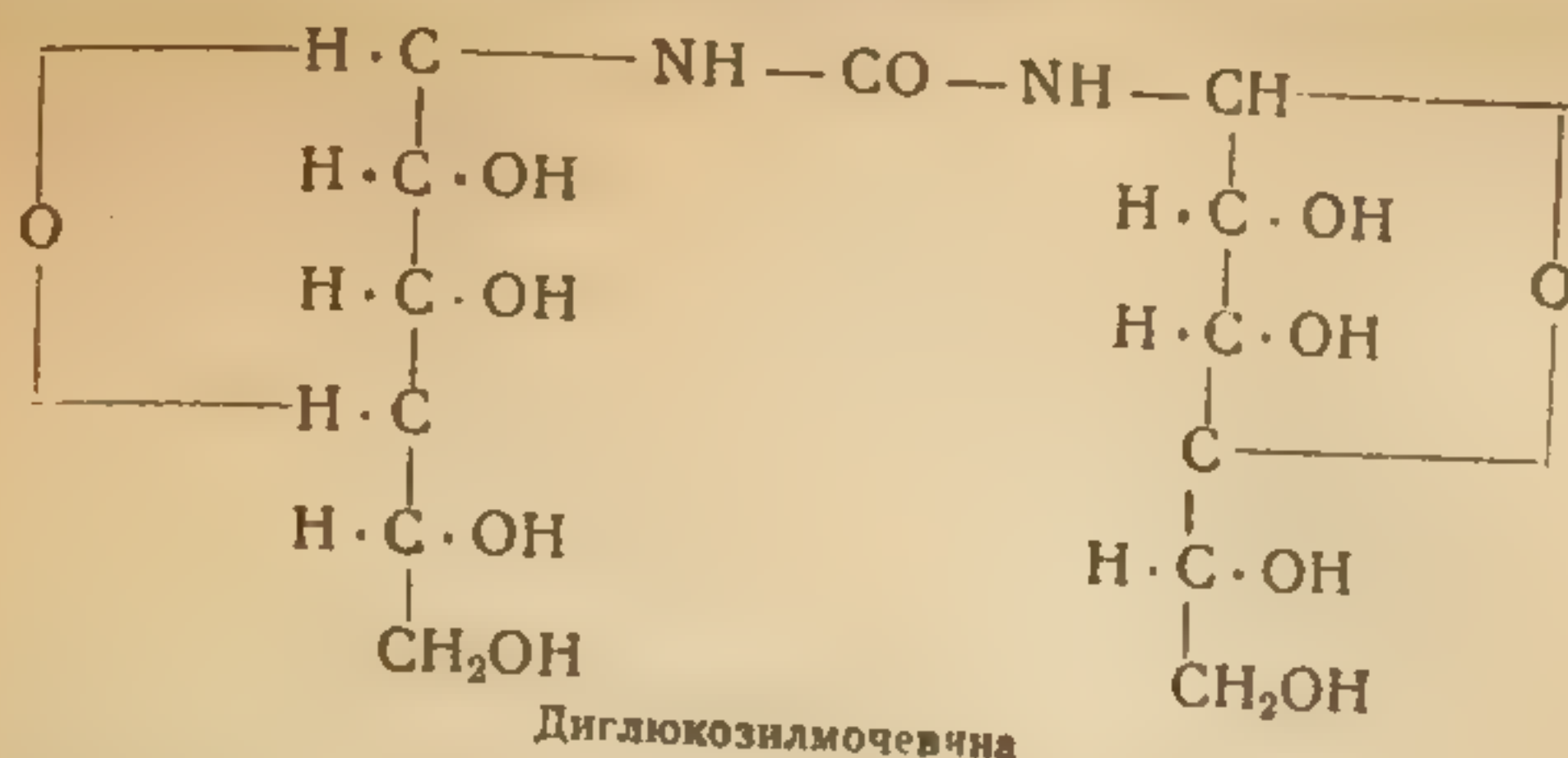
11. Дериваты глюкозы.

1. При обработке хлоралом в присутствии HCl глюкоза дает два изомерных продукта: хлоралозу и параклоралозу.

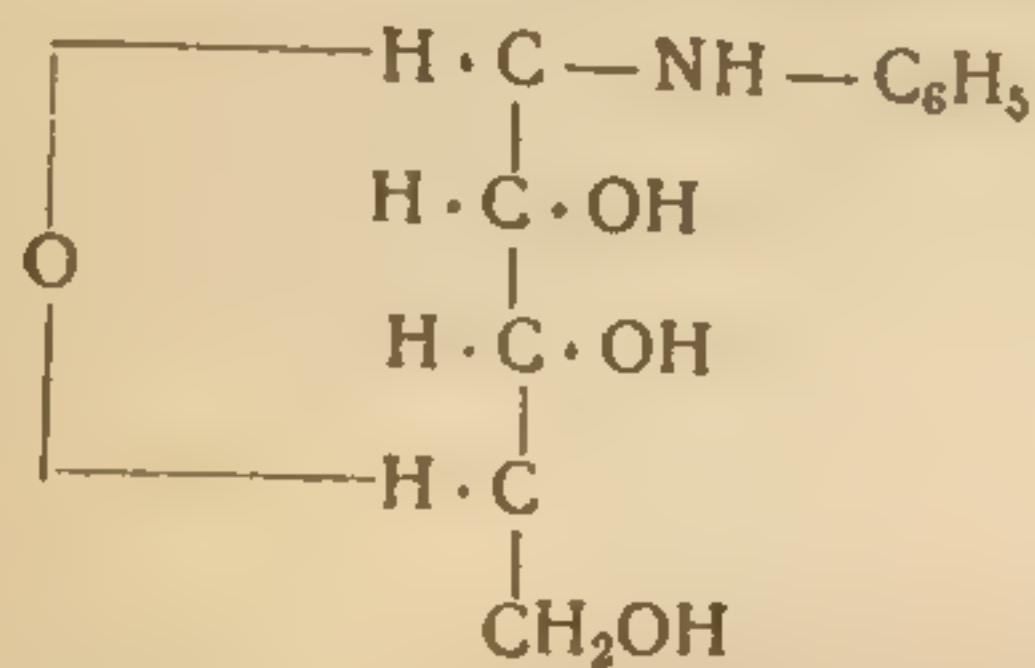


Хлоралозы обладают в 12 раз более сильным анестезирующим действием, чем хлорал (Pictet и Reichel).

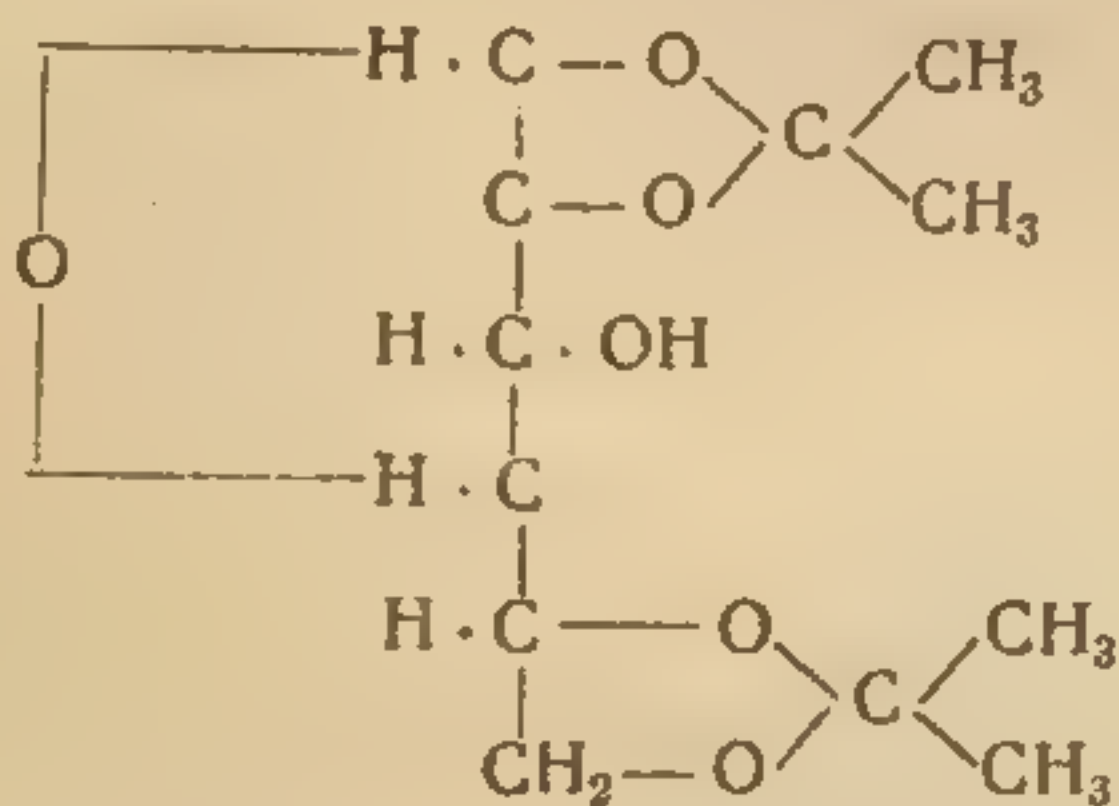
2. Глюкоза конденсируется с частицей мочевины, образуя одно- или двузамещенные мочевины (Schoorl).



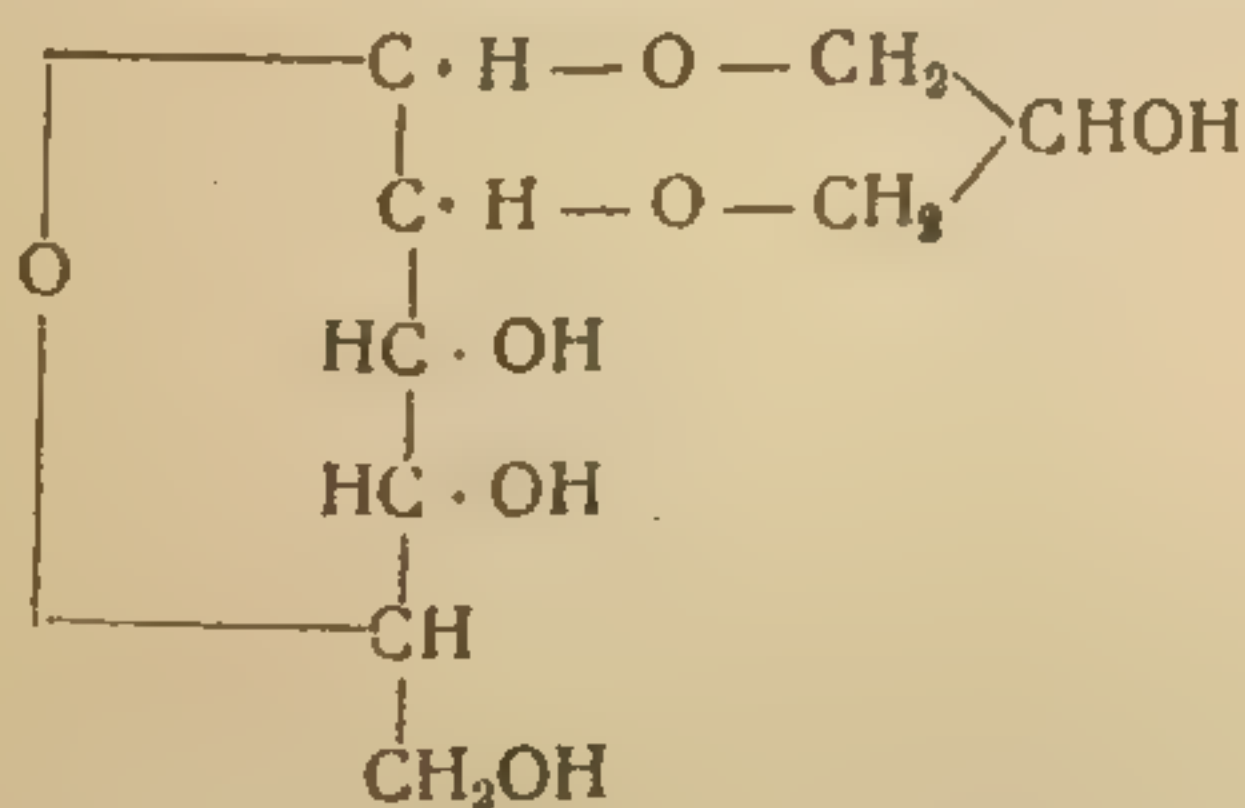
3. С анилином глюкоза образует анилиды.



4. С ацетоном¹⁾ глюкоза образует моно- и диацетоновые производные:

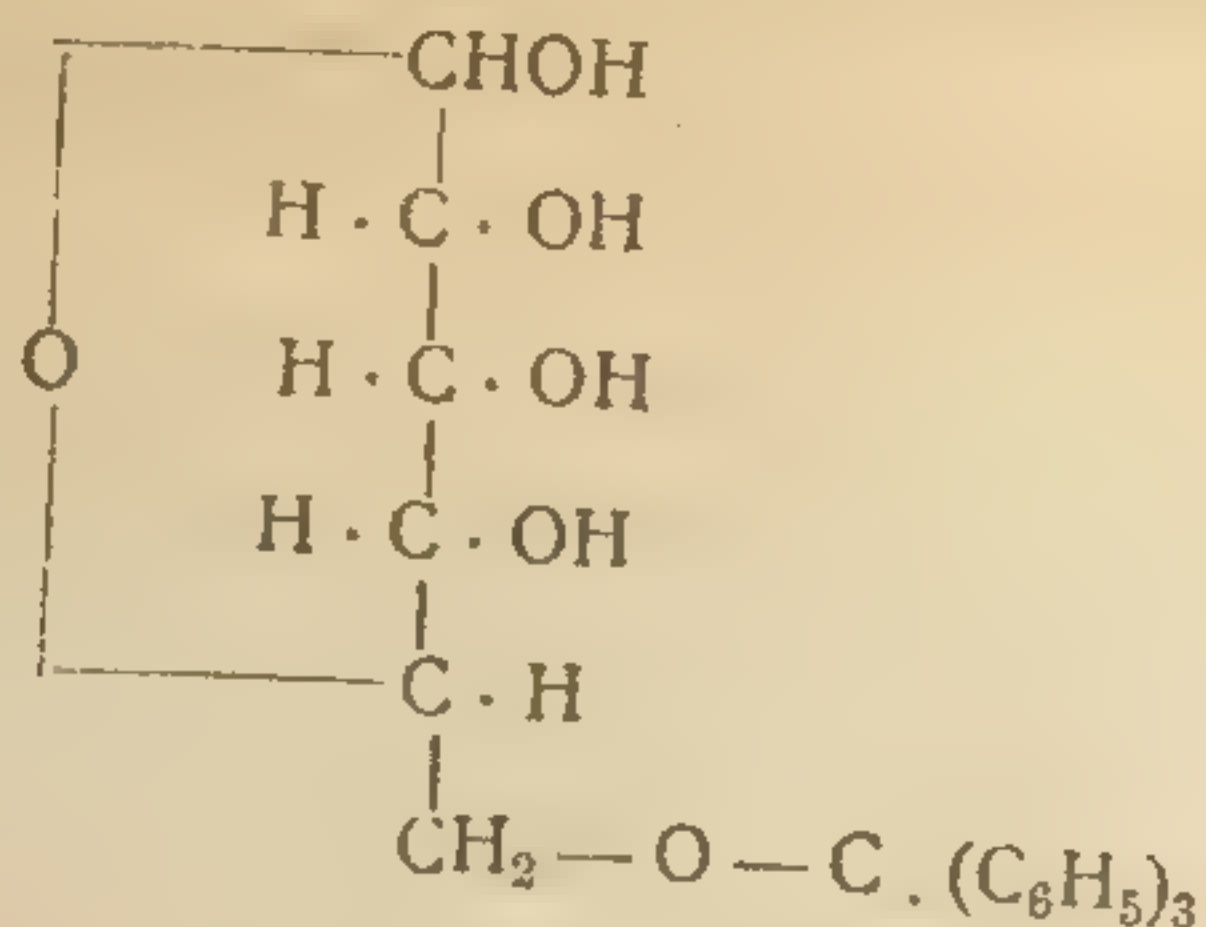


5. При нагревании крахмала или тригектозана с глицеролом при 200—210° получается 1.2-глицерилглюкоза (A. Pictet и Salzmann).



¹⁾ L. v. Vargha. Ber. Deut. chem. Ges. 66, 1394 (1933). (Частичное ацетонирование сахаров).

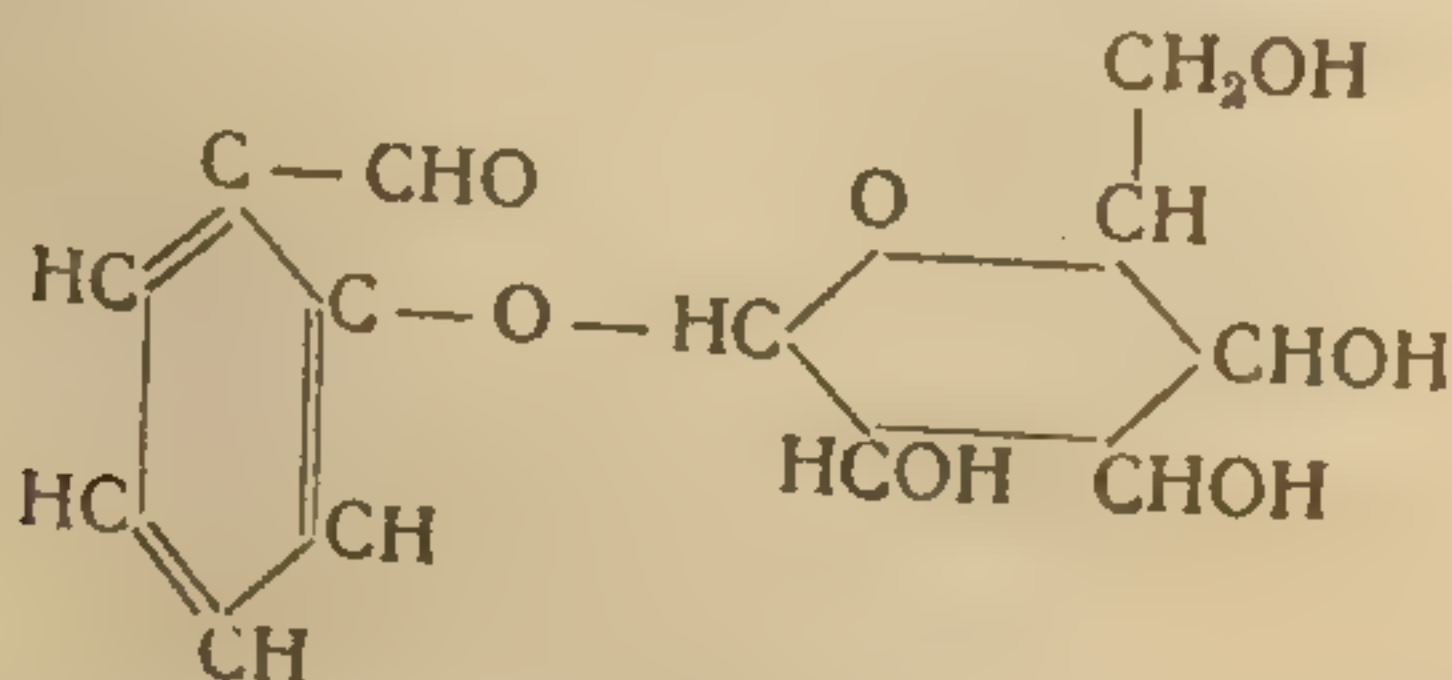
6. С трифенилметилкарбинолом глюкоза реагирует по угле-
роду 6 с образованием трифенилметилглюкозы или тритилглю-
козы:



12. Гетерозиды (глюкозиды) ¹⁾.

Эти дериваты глюкоидов встречаются, главным образом, в ра-
стительном мире. Они построены из глюкоидного и аглюконового
компонентов. Аглюкон отщепляется гидролитически при помощи
особого рода глюкозидаз или при помощи химических агентов.
В отличие от многих голозидов или полиоз и полисахаридов,
гетерозиды неспособны редуцировать жидкость Фелинга и обла-
дают нередко физиологическим действием на подобие алкалоидов.
Тогда как ди-и полисахариды (ди-и полиглюциды) могут рассматри-
ваться как ацетали или эфиры, построенные из двух или несколь-
ких моноглюцидных остатков, гетерозиды являются более слож-
ными веществами, могущими заключать в своем строении не
только моно- ди- или полиглюцид, но и циклический или ацикли-
ческий аглюконовый комплекс. Этот последний чаще всего пред-
ставляет собою бензольный дериват, иногда нафталиновое или
антраценовое производное. Весьма вероятное происхождение
бензольного кольца из молекулы глюкозы находит себе даль-
нейшее подтверждение в подобного рода построении гетеро-
зидов. J. van Rijn не дает химической классификации гетерозидов,
хотя подобного рода классификация вполне возможна по типу
построения аглюконового комплекса. Можно различить следую-
щие главные типы гетерозидов.

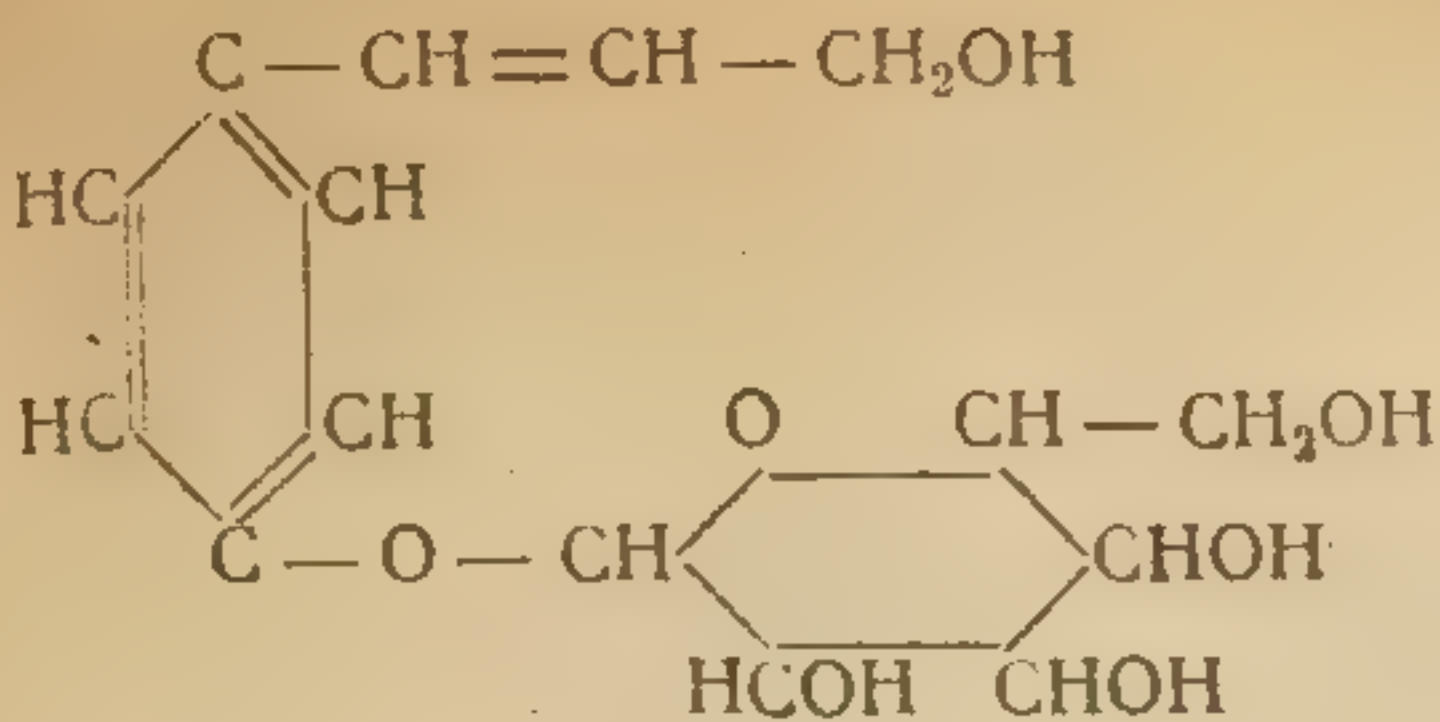
I. Бензоглюкозиды. Сочетание глюкозы с производным
бензола (салициловым альдегидом, конифериловым алкоголем,
ванилиновой кислотой, галловой кислотой и т. д.).
Гелицин расщепляется на глюкозу и салициловый альдегид.



Гелицин

¹⁾ J. van Rijn и H. Dieterle. Die Glykoside. 1931; Goris. Le rôle des
glucosides dans la biologie. Revue générale, Sciences. 1921; E. F. Armstrong.
The Carbohydrates and the glucosides.

Кониферин расщепляется на глюкозу и на конифериловый

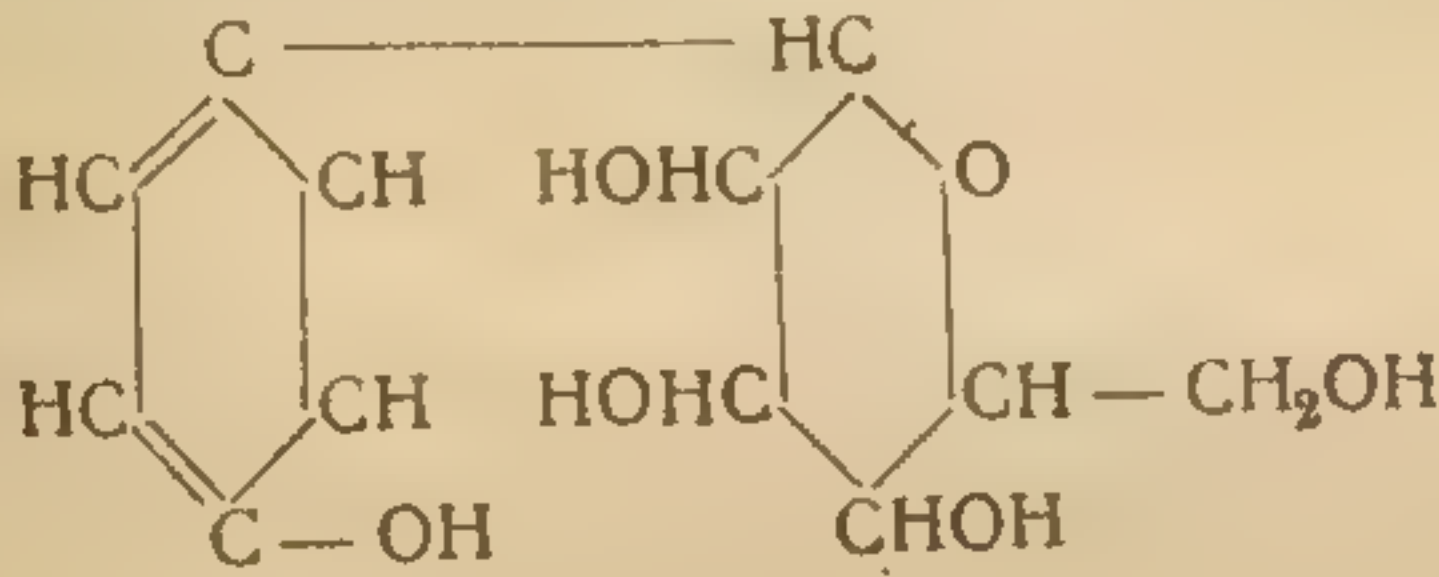


Конференция

Глюкованилиновая кислота распадается на глюкозу и ванилин.

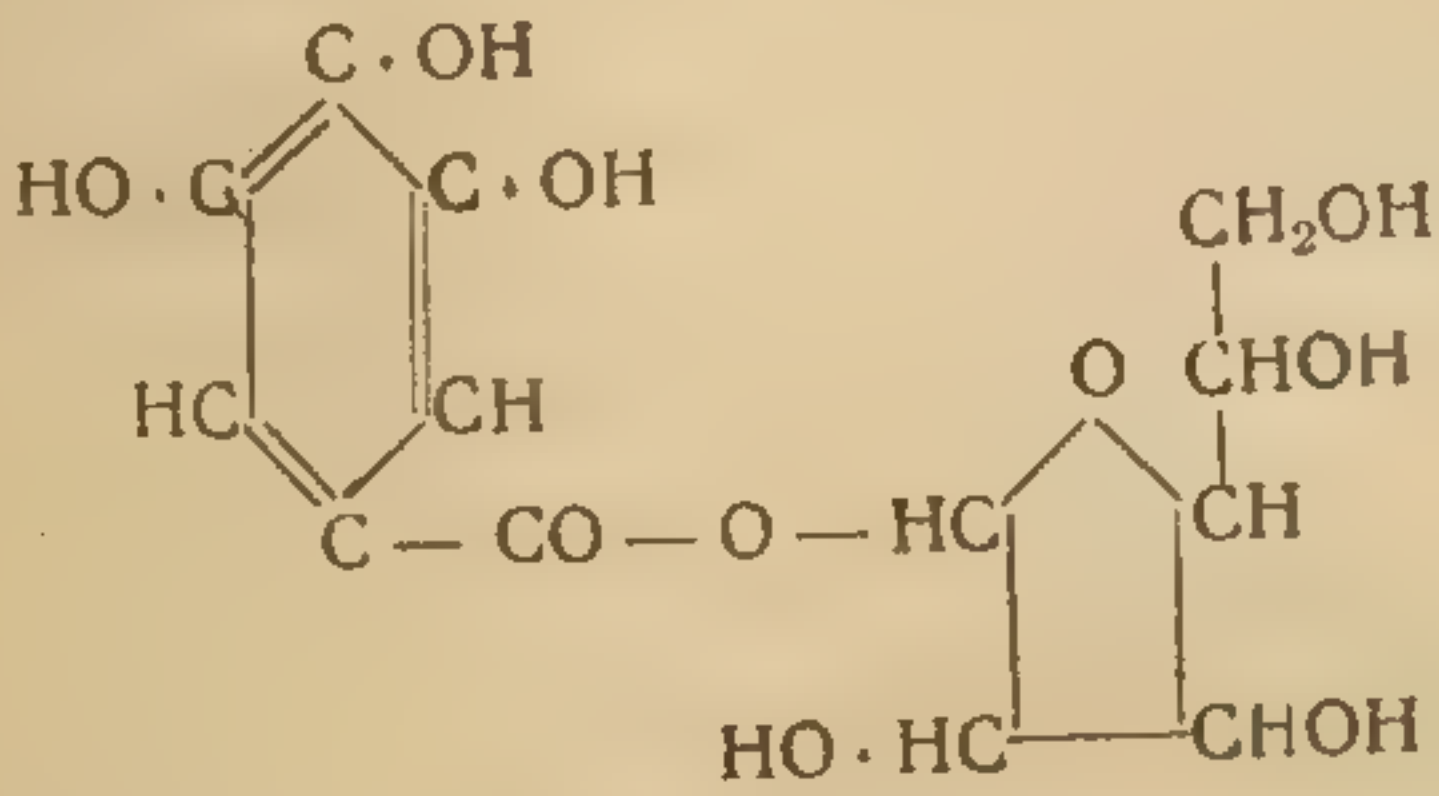
Пиццин (из *Pinus picea*); состоит из оксифенилметилкетона и глюкозы.

Арбутин (гидрохинон-β-D-глюкозид) из *Pyrola umbellata*. Состоит из глюкозы и гидрохинона.



Арбутин

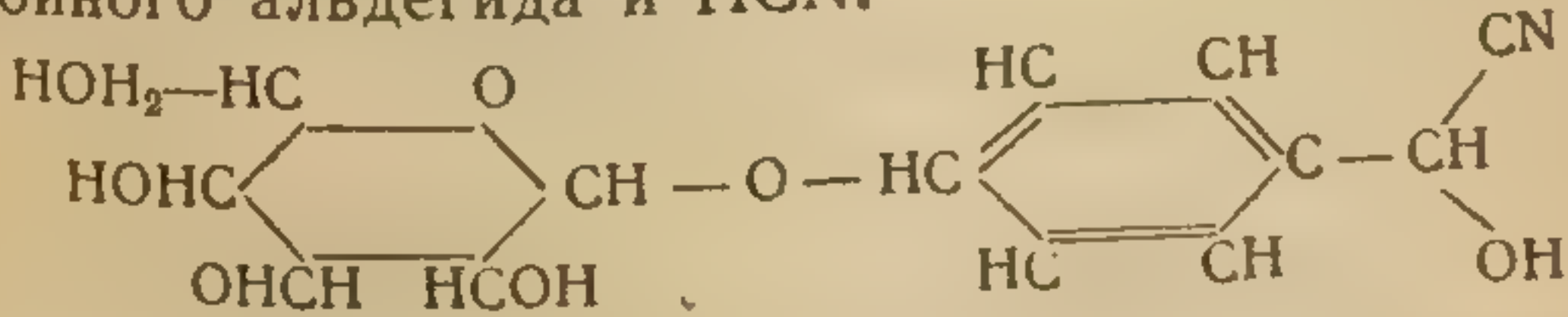
Глюкогаллин (в китайском ревене) состоит из галловой кислоты и глюко-фуранозы.



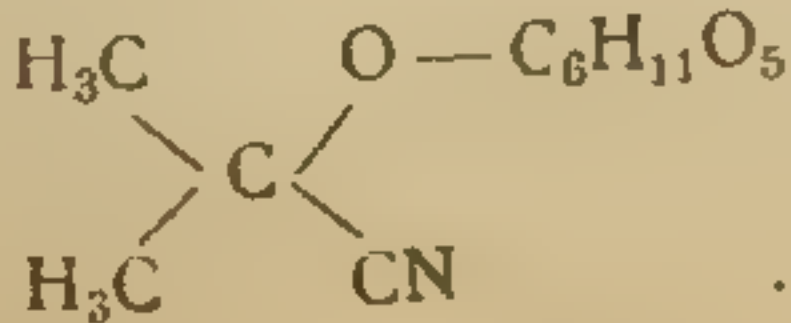
Глюкогалин

II. Циан-глюкозиды, содержащие в своем строении си-
нильную кислоту.

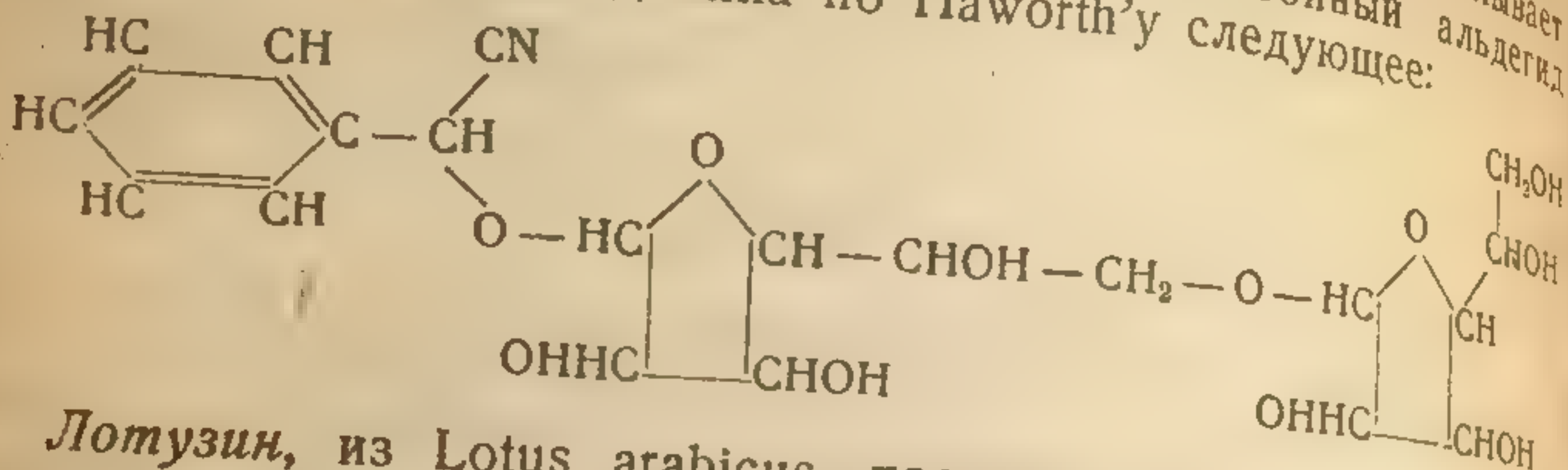
Дуррин, из плодов *Sorghum vulgare*, состоит из глюкозы, параксибензойного альдегида и HCN:



Линамарин, из *Linum usitatissimum* является ацетонглюкозо-нитрилом.

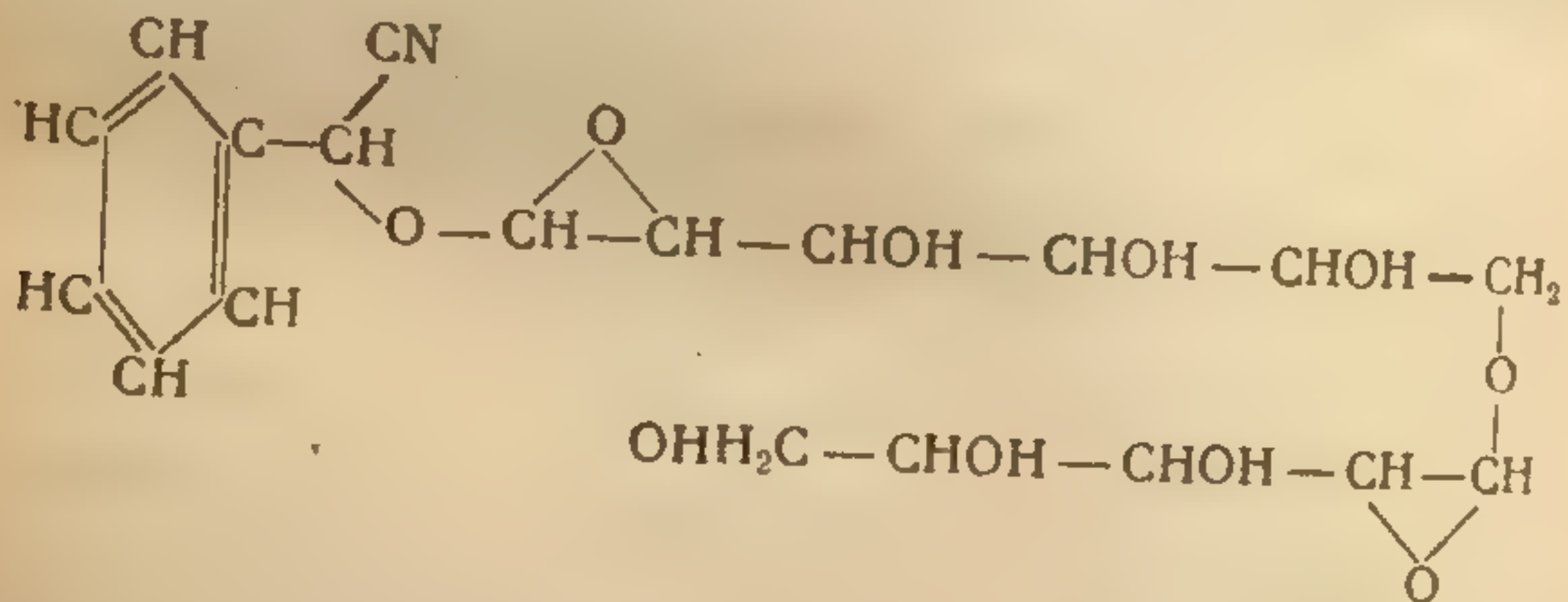


Амигдалин, из миндаля, состоит из бензойного альдегида, HCN и дисахарида амигдалинобиозы (амигдалозы). Энзимом дрожжей амигдалин расщепляется на глюкозу и глюкозид нитрида миндальной кислоты. HCl разлагает амигдалин на две частицы глюкозы, миндальную кислоту и аммиак. Эмульсин раскалывает амигдалин на амигдалозу (дифуранозу), бензойный альдегид и HCN. Строение амигдалина по Haworth'у следующее:



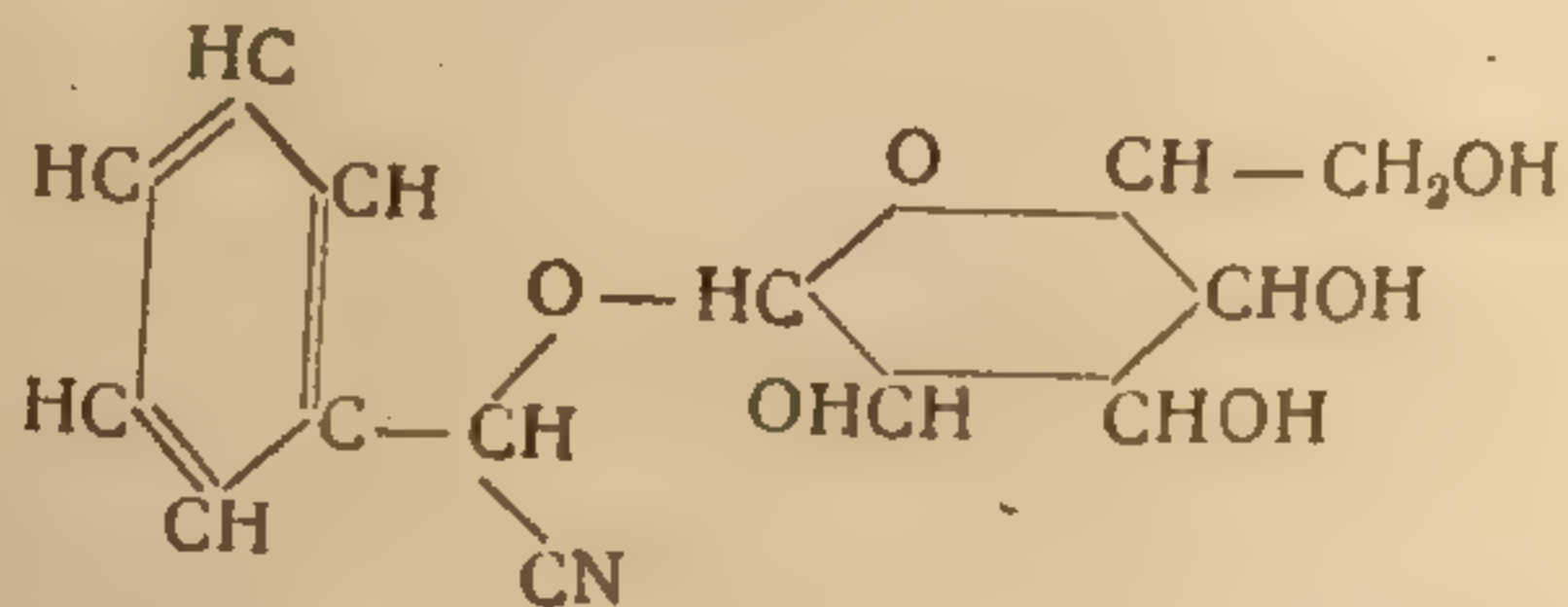
Лотузин, из *Lotus arabicus*, представляет собою сочетание мальтозы, синильной кислоты и лотофлавина.

Вицианин, из *Vicia angustifolia*, имеет следующее строение, по Bertrand'у:



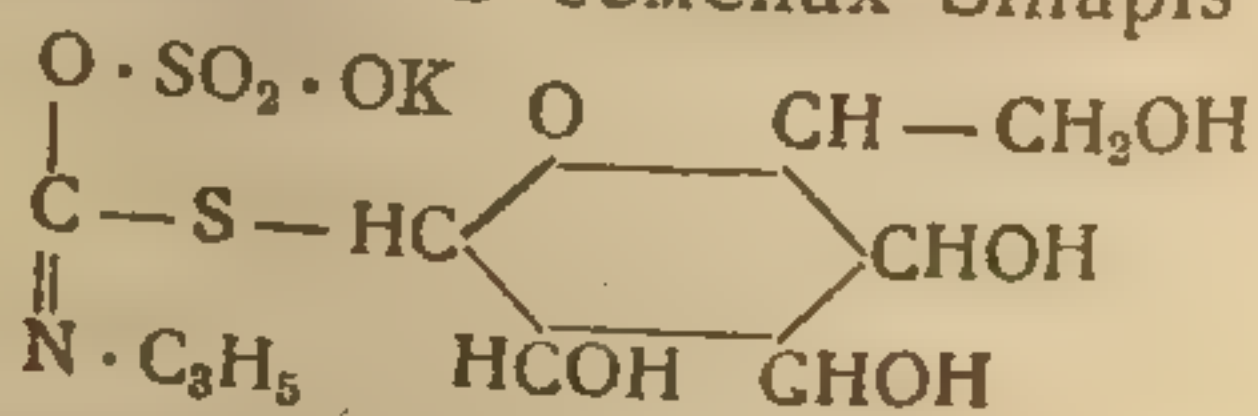
По отношению к дрожжам он индифферентен, а диастазой солода расщепляется на бензойный альдегид, HCN, глюкозу и арабинозу.

Прулауразин, из листьев *Prunus laurocerasus*, состоит из глюкозы, бензальдегида и HCN:



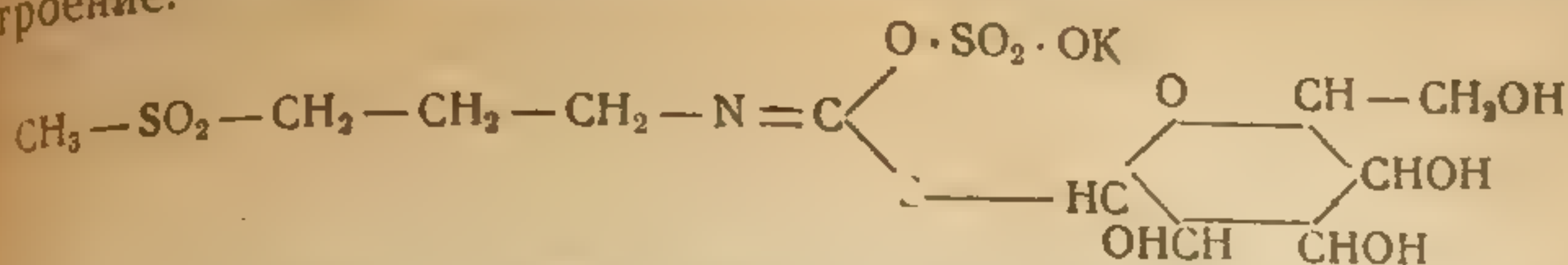
III. Тиокарбимидо-глюкозиды содержат тиоизоциановый комплекс, представляющий так называемые горчичные масла. Из них особенно достопримечательны:

Синигрин, находящийся в семенах *Sinapis nigra*.



Он расщепляется особым ферментом, мирозином, на аллиловое горчичное масло, глюкозу и KHSO_4 .

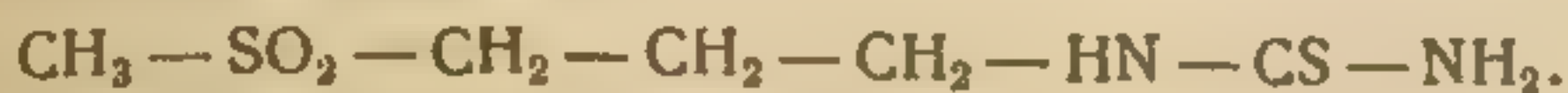
Хейролин, в семенах *Cheiranthus Cheiri*, имеет следующее строение:



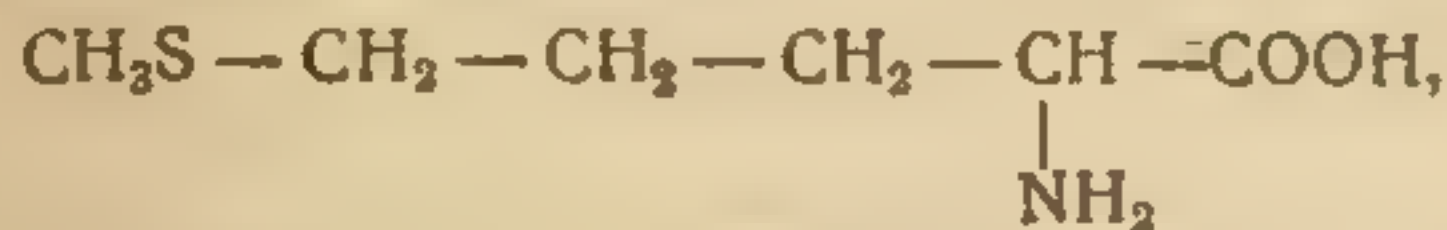
Он расщепляется ферментативно на глюкозу и хейролин; последний представляет γ -тиокарбимидопропилметилсульфон:



При действии спиртового аммиака он превращается в метилсульфонпропилтиомочевину:

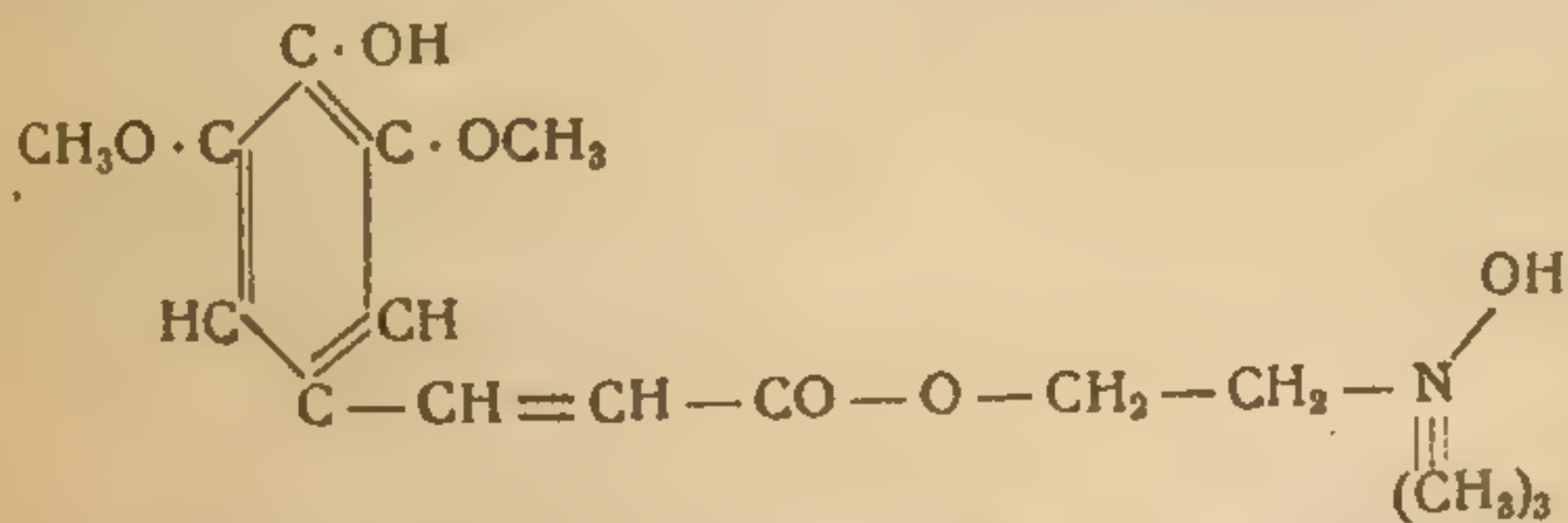


Хейролин, повидимому, образуется из метионина (γ -метиол- α -аминомасляной кислоты):



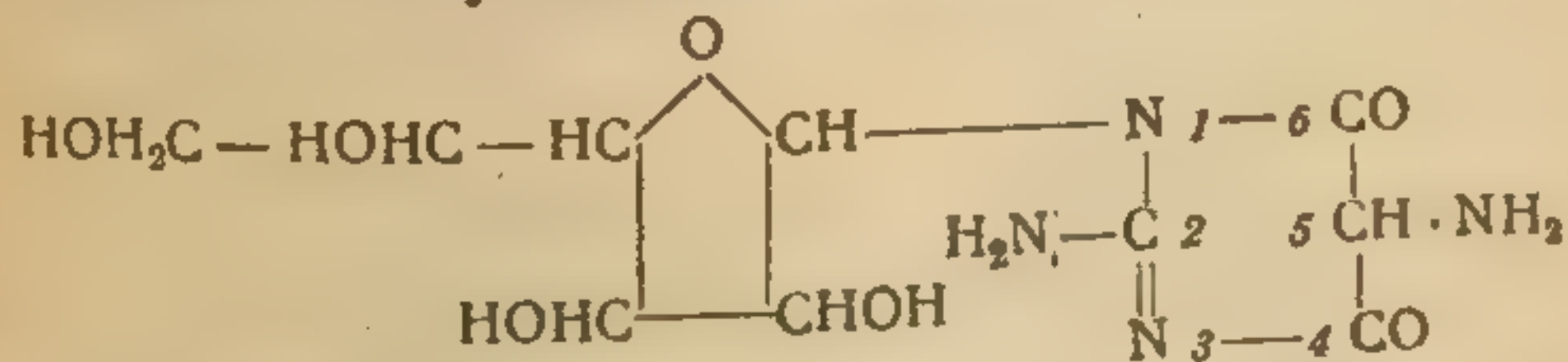
встречающейся в составе многих белковых веществ.

Синальбин, из семян *Sinapis alba*, расщепляется энзимом мирозином на глюкозу, *p*-окситолилгорчичное масло, H_2SO_4 и синапин. Последний представляет собою эстер холина и синапиновой кислоты:

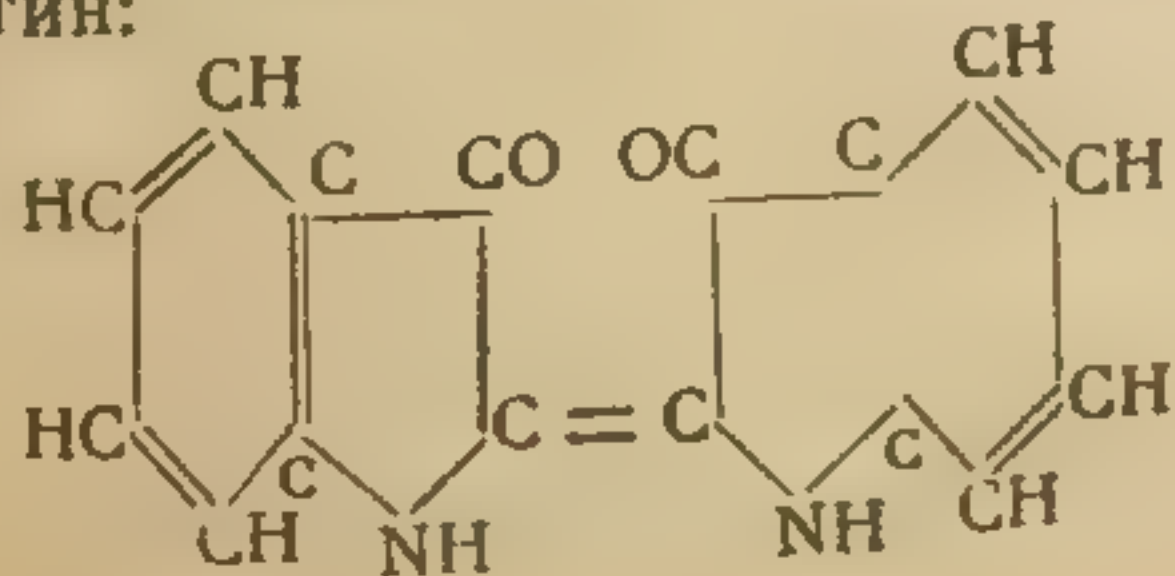


IV. Глюко-алкалоиды, содержат в своем строении циклические азотистые комплексы, как-то: пиримидиновое или индоловое кольцо, а также пурины. Сюда относятся нуклеозиды.

Вицин из *Vicia faba*, свекловицы и т. п., является нуклеозидом, содержащим 4,6 диокси-2,5 диаминопиримидин (Johnson и Johns). Строение вицина следующее:



Индикан, в *Isatis tinctoria*, расщепляется на две частицы глюкозы и индиготин:



Глюкозид индикан, состоящий из глюкозы и индоксила, может быть извлечен ацетоном из индигоносков, у которых находится специфический фермент, расщепляющий глюкозид; индоксил на воздухе в присутствии оксидазы окисляется в синее индиго.

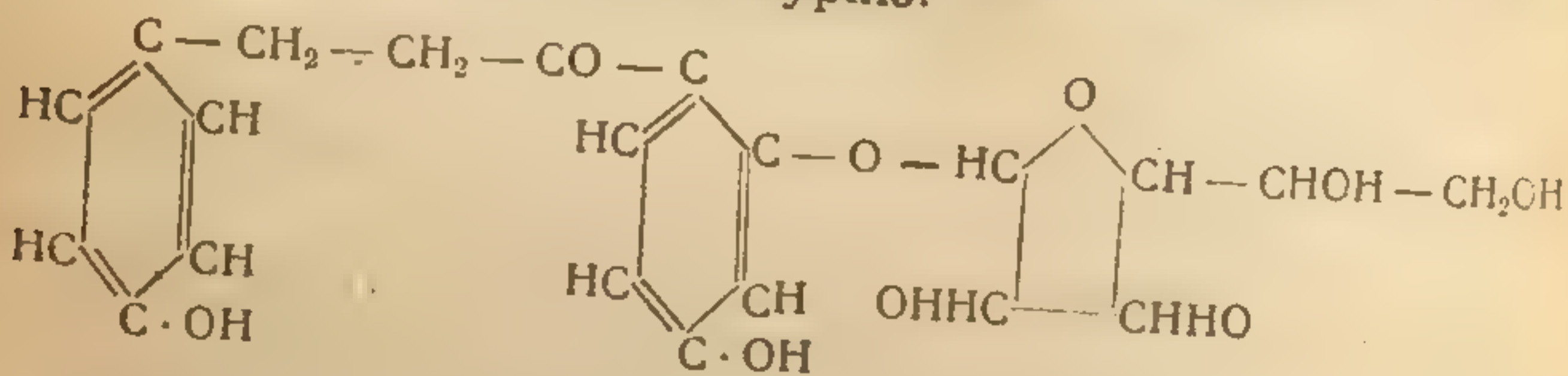
V. Полициклические глюкозиды, содержащие в агликоновом комплексе несколько бензольных колец или конденсированные бензольные системы.

Апийин, из листьев, семян и стеблей *Apium petroselinum*; расщепляется на 2 частицы апиозы и апиогенина (α -оксихризина):

Кверцитрин, из *Quercus tinctoria*, расщепляется на изодульцитол и 1.3.3'.4'-тетраоксифлавонол (кверцитин):

В глюкозидах встречаются не только полиглюцидные комплексы, но и глюцидные алкоголи, вместо глюкозы. Например, клавиципеин, из *Secale cereale*, состоит из двух частиц глюкозы и одной частицы маннитола, как бы заменяющего агликоновый компонент. В кверцитрине изодульцитол заменяет глюконовый компонент.

Флоридзин, находящийся в коре деревьев яблочного, грушевого, вишневого и т. д., построен из глюкофуранозы и флоретина. Он не расщепляется эмульсином, но расщепляется экстрактами из беспозвоночных животных (пауки, скорпионы, куколки муравьев, майские жуки) и *Aspergillus niger*. При инъекции в кровь вызывает глюкозурию.

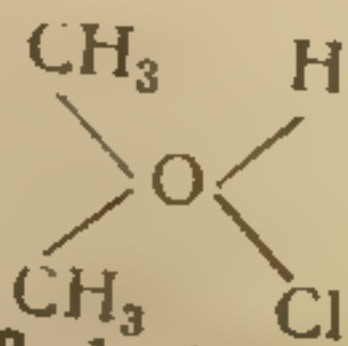


Цианин находится в цветах розы *Rosa gallica* и в цветах василька *Centaurea cyanus*. Синий пигмент василька представляет собой калиевую соль, а красный пигмент розы оксониевую соль¹⁾, связанную с кислотой, таким образом, один и тот же краситель дает две окраски (Willstätter и Everest)²⁾.

Цианин относится к типу антоцианов, образующих краски цветов и плодов. Он расщепляется на 2 молекулы глюкозы и цианидинхлорид.

Дигитонин, находящийся в семенах *Digitalis purpurea*, расщепляется минеральными кислотами на дигитогенин, 4 частицы галактозы и одну частицу пентозы (Windaus).

¹⁾ Оксониевыми соединениями, подробно солям сульфония или аммония называются такие, где атом кислорода обнаруживает свойства основания, приобретая две дополнительные валентности. Соединение диметилового эфира с HCl относится к этому типу:



²⁾ Lieb. Ann. 401, 189 (1913); 408, 1 (1915).

Дигитогенин
4 гидрированных
кетокислота (ди
VI. Терпены
терпен.
Акорин, из
стицы терпена
Пикрокроци
стиц глюкозы и
R. A. Gortne
характеризуемы
I. Фенольные
коза + флоретин).
II. Алкогольные
голь); популин (глю
+ салигенин).
III. Альдегидные
дальней кислоты);
линамарин (глюкоза
IV. Кислотные
V. Оксикумари
VI. Оксикантрах
VII. Оксифлаво
(рамноза + кверцит
VIII. Горчичные
+ KHSO₄).
IX. Антоцианов
дельфинин (глюкоза
+ дельфинидин).
X. Дигиталис
генин); дигитонин
гитоксоза + дигито
XI. Сапонино
сапонин (3 глюкозы

В большинс
ствующими их
или глюкозида
роны, на глюко
новый компо
изводные бенз
химическим ап
стадией подоб
козы или диса
цитолом и т.
закрывается в
После „созрев
чивым к дейст
бензольное пр
получить дал
Таким обр
источником д
риватами или
ном цикле ор

Дигитогенин ($C_{26}H_{42}O_5$), подобно холестеролу, содержит 4 гидрированных кольца. При окислении образуется двуосновная кетокислота (дигитогеновая кислота).

VI. Терпенглюкозиды, заключающие в своем составе терпен.

Акорин, из *Acorus Calamus*, расщепляется на глюкозу и 3 частицы терпена $C_{10}H_{16}$.

Пикрокроцин (горькое начало шафрана) состоит из 3 частиц глюкозы и 2 частиц терпена $C_{10}H_{16}$, пинена.

R. A. Gortner распределяет глюкозиды на следующие классы, характеризуемые природой аглюконового компонента:

I. Фенольные глюкозиды: арбутин (глюкоза + гидрохинон); флоридзин (глюкоза + флоретин).

II. Алкогольные глюкозиды: кониферин (глюкоза + конифериловый спирт); популин (глюкоза + салигенин + бензойная кислота); салицин (глюкоза + салигенин).

III. Альдегидные глюкозиды: амигдалин (глюкоза + глюкоза + нитрил миндальной кислоты); дуррин (глюкоза + нитрил *p*-оксиминдальной кислоты); линамарин (глюкоза + ацетонцианингидрин).

IV. Кислотные глюкозиды: гаультерин (глюкоза + метилсалициловый эфир).

V. Оксикумариновые глюкозиды: эскулин (глюкоза + эскулетин).

VI. Оксиптрахиноновые глюкозиды: рубэритрин (глюкоза + ализарин).

VII. Оксифлавоновые глюкозиды: апиин (апиоза + апигенин); кверцитрин (рамноза + кверцитин).

VIII. Горчичные глюкозиды: синигрин (глюкоза + аллилизотиоцианат + $KHSO_4$).

IX. Антоциановые глюкозиды: цианин (глюкоза + глюкоза + цианидин); дельфинин (глюкоза + *p*-оксибензойная кислота + *p*-оксибензойная кислота + дельфинидин).

X. Дигиталисные глюкозиды: дигиталин (глюкоза + дигиталоза + дигиталигенин); дигитонин (2 глюкоза + 2 галактоза + дигитогенин); дигитоксин (2 дигитоксоза + дигитоксигенин).

XI. Сапогениновые глюкозиды: фитостеролин (глюкоза + ситостерол); сарсапонин (3 глюкозы + сарсасапоненин).

13. Глюкозидные энзимы.

В большинстве случаев глюкозиды сопровождаются соответствующими их расщепляющими (глюкозидомерными) энзимами или глюкозидазами, расщепляющими глюкозид, с одной стороны, на глюкозу или дисахарид и, с другой стороны, на аглюконовый компонент, каковым в большинстве случаев являются производные бензола. Глюкозидообразование в растениях служит химическим аппаратом для превращения гексозы в бензол; первой стадией подобного превращения можно считать сочетание глюкозы или дисахарида с сахаридным спиртом, маннитолом, дульцитолом и т. п., затем этот последний, подвергаясь редукции, замыкается в бензольное кольцо с образованием полифенолов. После „созревания“ глюкозида, последний становится восприимчивым к действию глюкозидазы, причем регенерируется глюкоид и бензольное производное откалывается от глюкозида и может получить дальнейшее назначение при синтезе аминокислот.

Таким образом можно полагать, что глюкозиды являются источником для синтеза белковых веществ, а не только биодетриватами или метаболитами, не участвующими более в жизненном цикле организма (Treub).

Однако, энзим и глюкозид не находятся в одной и той же клетке, поэтому в нормальных условиях глюкозиды не испытывают гидролиза, а это происходит только после повреждения клетки или при проростании семян. Если живое растение подвергнуть влиянию анестезирующих веществ, то наступает взаимодействие между глюкозидом и энзимом, который при этом либо возникает, либо освобождается, либо активируется (Guignard). Среди глюкозидокластических энзимов особенно интересны следующие:

1. *Эмульсин*, расщепляющий натуральные глюкозиды, содержащие β -глюкозу. 2. *Пруназа* расщепляет синтетические β -глюкозиды. 3. *Рамназа* действует на рамнозиды. 4. *Мирозин* расщепляет горчичные глюкозиды; 5. *Амигдалаза* расщепляет амигдалин на глюкозу и пруназин. 6. *Геаза* расщепляет геин на вицианозу и эйгенол. 7. *Вицианаза* разлагает вицианин на вицианозу, бензальдегид и цианистый водород. 8. *Эритроцин* расщепляет гидроантрахиноновые глюкозиды. 9. *Примевераз* разлагает гаультерин, спиреин, примеверин на аглюконы и примеверозу. 10. *Линаза* разлагает линамарин на глюкозу и ацетациангидрин; 11. *Лотаза* разлагает лотузин на голозид, лотофлавин и цианистый водород. 12. *Индэмульсин* расщепляет индиго на глюкозу и индоксил.

В составе гетерозидов могут находиться не только монозы но и голозиды дисахаридного и трисахаридного типа; такое же явление наблюдается у протеинов.

Дисахаридаы, встречающиеся в глюкозидах.

Глюкоапиоза	состоит из	глюкозы и апиозы.
Примевероза	"	" глюкозы и β -d-ксилозида.
Вицианоза	"	" глюкозы и β -l-арабинозида.
Рутиноза	"	" глюкозы и l-рамнозида.
Гентибиоза	"	" глюкозы и β -глюкозида.
Строфантобиоза	"	" пимарозы и глюкозы.

Трисахаридаы, встречающиеся в глюкозидах

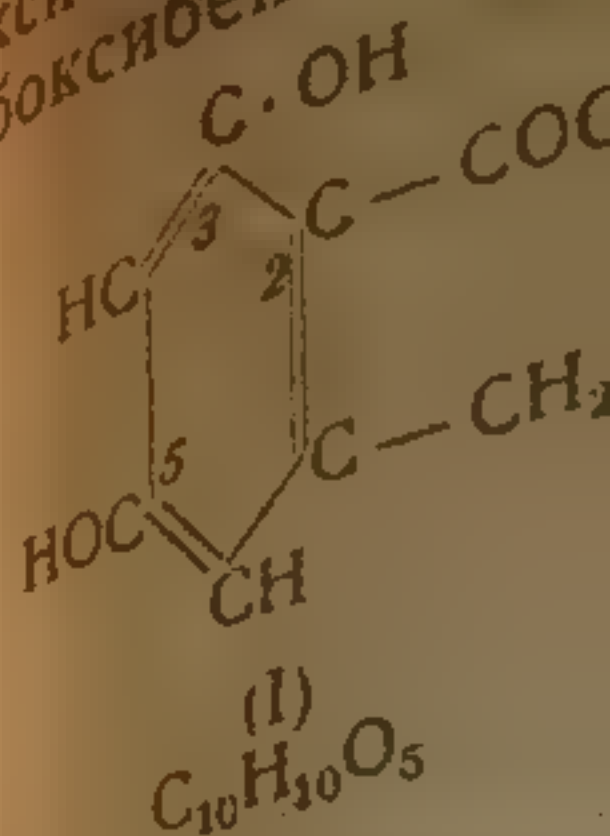
Робиноза	состоит из	галактозы, рамнозы и рамнозы.
Соланоза	"	" глюкозы, галактозы и рамнозы.
Скаммоза	"	" глюкозы, рамнозы и родеозы.

14. Биологическое преобразование глюкозы в циклические соединения.

Penicillium griseofulvum Dierckx на среде Czapek-Dox, содержащей глюкозу в качестве единственного источника углерода, вырабатывает в виде продуктов обмена маннитол, фумаровую кислоту, гентизиновую кислоту (2-5-дигидрокси-бензойную кислоту) и 2-гидрокси-6-метилбензойную кислоту (6-метилсалициловую).

Penicillium brevicompactum Dierckx превращает глюкозу в 3-5-дигидрокси-2-карбоксибензилметилкетон (I); 3-5-дигидро-

кси-2-карбоксиф-
боксибензоилме-

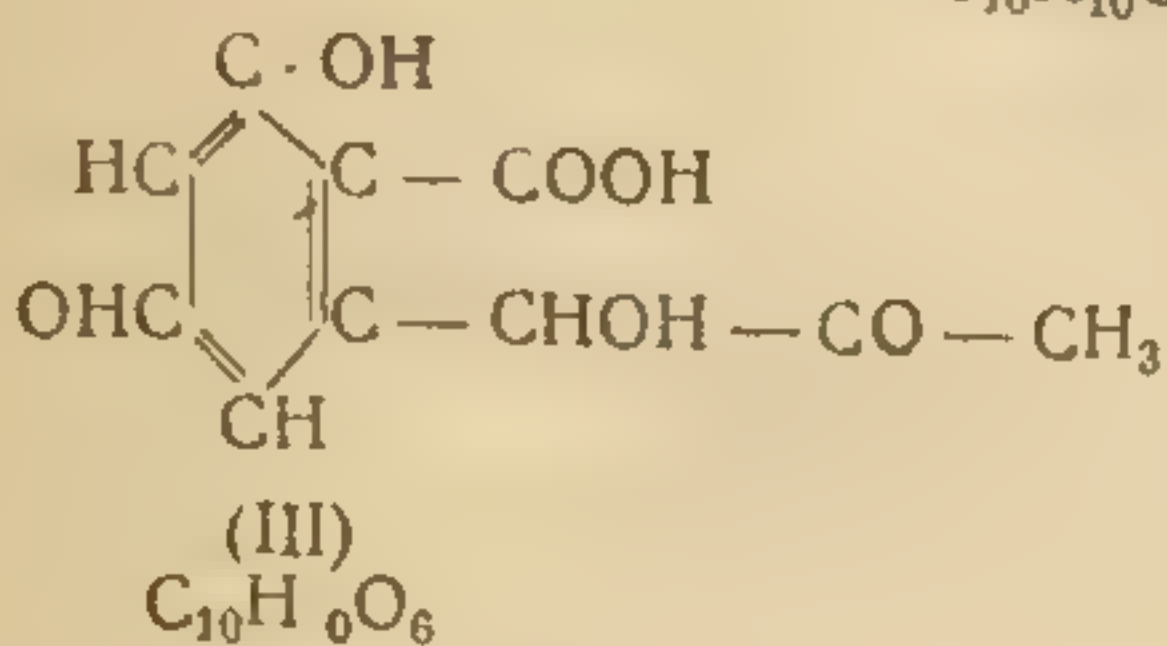
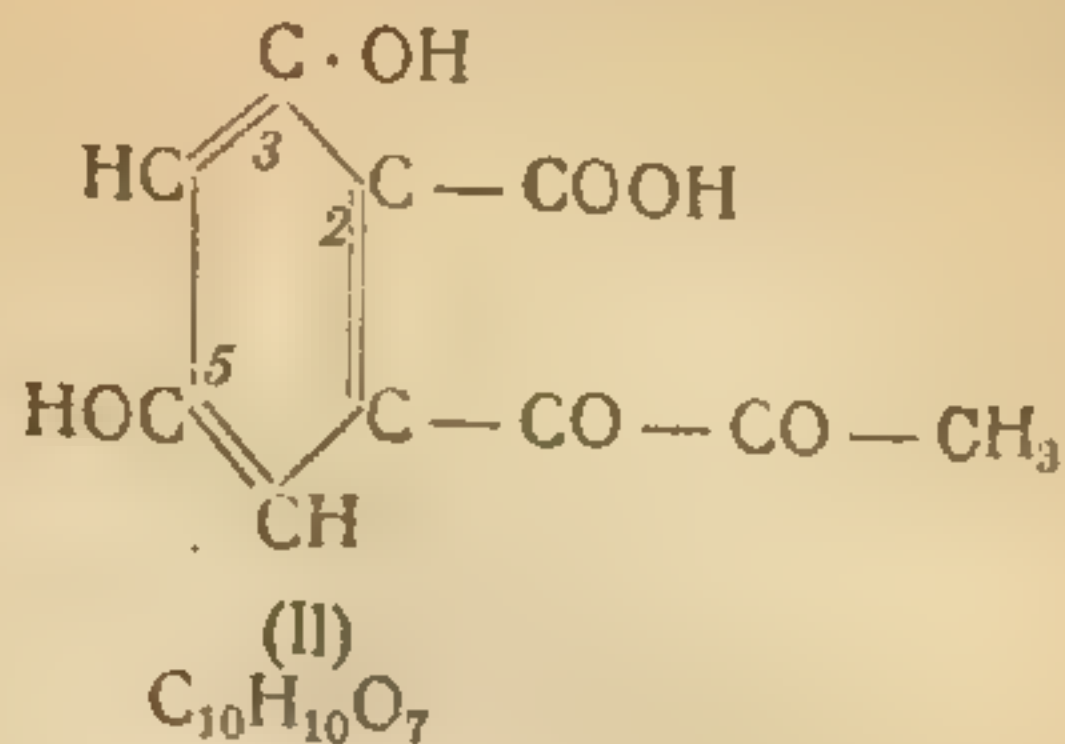
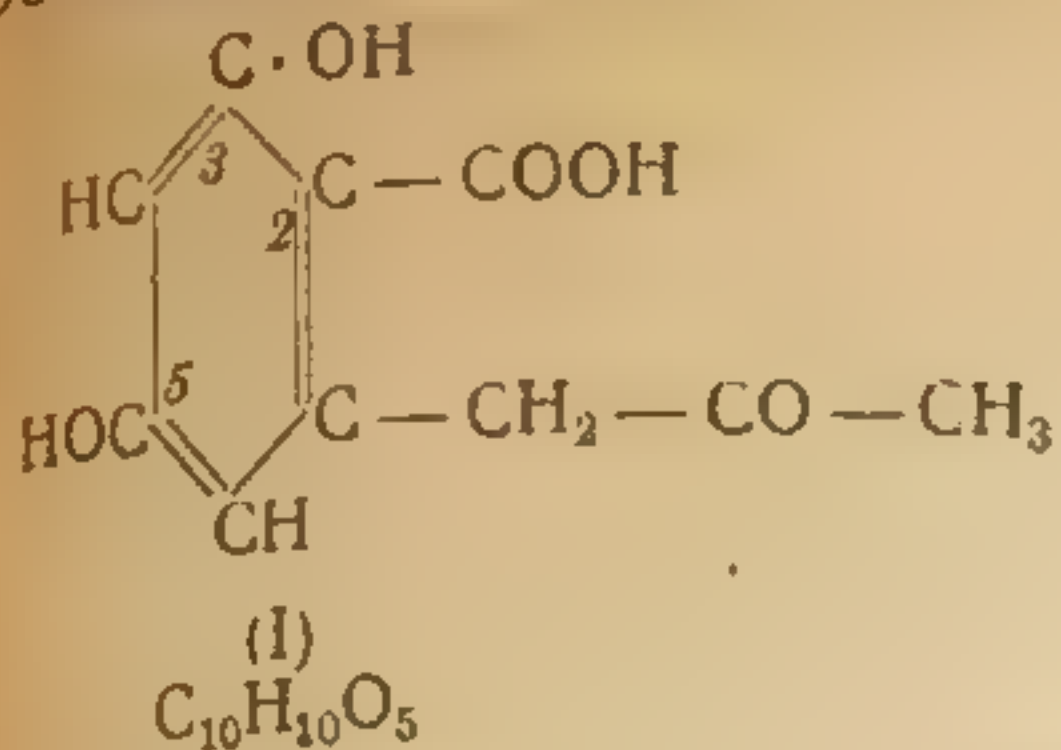


Промежуточ-
дериватами за-
гексагидробенз-
сладким вкусом
оксиглутаровую
тол, имеющий

Кверцитол
нокислотными
В мышечной
Phaseolus был
он встречается
растениях. И
способен пре-
тол имеет сле-

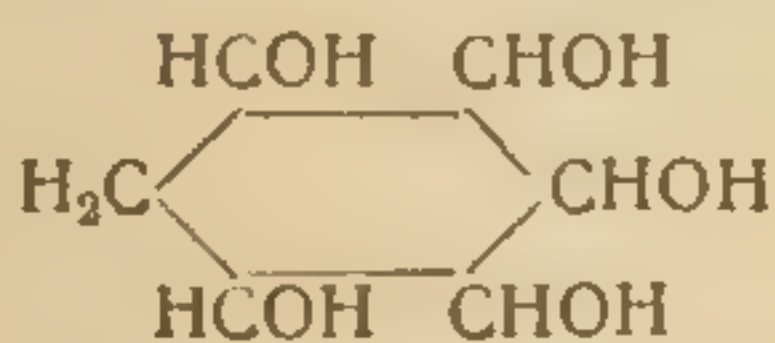
При расщеп-
зам (Neuberg)
гексаоксибен-
кислоту.
В растении
головое пр-
F. Czäp

кси-2-карбоксифенилацетилкарбинол (II) и 3,5-дигидрокси-2-карбоксибензоилметилкетон (III);



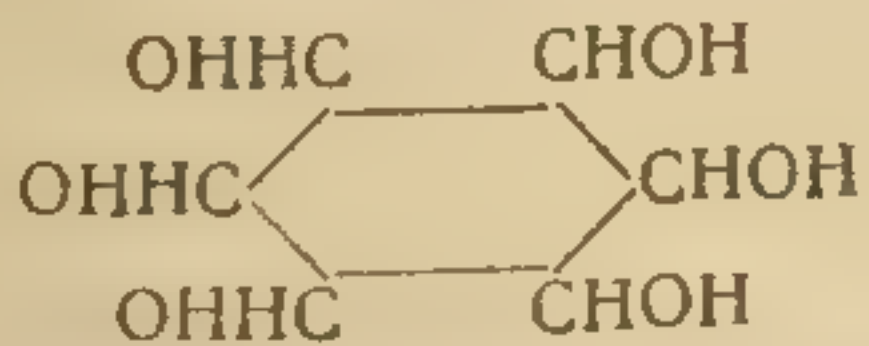
15. Циклозы.

Промежуточное положение между гексозами и бензоловыми дериватами занимают алициклические шестиатомные алкополигексагидробензола, легко дающие флороглюцин, обладающие сладким вкусом и образующие при окислении слизевую и триоксиглутаровую кислоту¹⁾. Из семян дуба был выделен кверцитол, имеющий следующее строение:



Кверцитол не атакуется дрожжами, но сброживается маслянокислотными бактериями, (Fitz), и *Aspergillus niger*.

В мышечной ткани, а также в оболочках незрелых плодов *Phaseolus* был найден инозитол, кроме того, в виде следов он встречается в различных органах животных и во многих растениях. Инозитол не является глюкогенообразователем, но способен превращаться в молочную кислоту (P. Mayer). Инозитол имеет следующее строение:



При расщеплении инозитол дает фурфураль, подобно пентозам (Neuberg). Он получен синтетически при гидрогенизации гексаоксибензола. Бактерии разлагают инозитол на молочную кислоту.

В растениях и в животных широко распространено инозитоловое производное инозитолофосфорный эфир, фитиновая

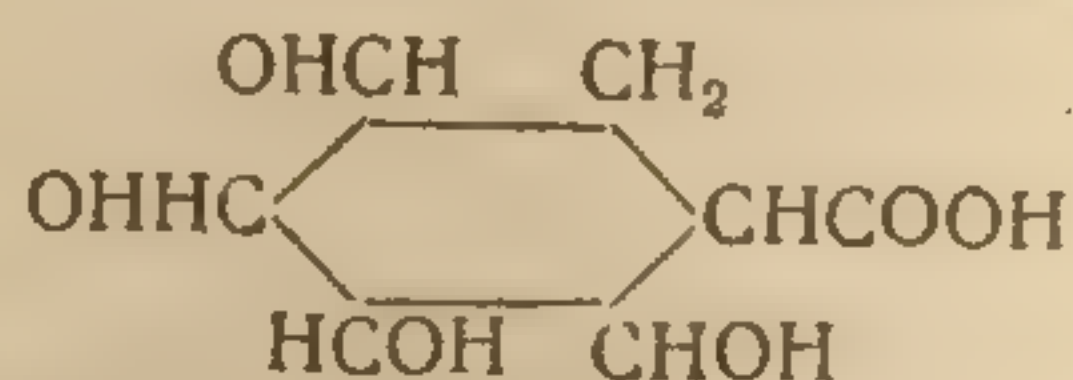
¹⁾ F. Czäpek. Biochemie der Pflanzen, III, 481. Jena 1925.

кислота или ее известковомагнезиальная соль, носящая наименование фитина. Фосфорная кислота ощепляется от фитиновой кислоты особым энзимом — фитазой, находящимся, например, в *Aspergillus*, в муке злаков, в солоде, в глобоидах алейроновых ядер; гексафосфорный эфир инозитола является нативным, а пента-, три-, ди- и монофосфаты инозитола, встречаемые в растениях, представляют собою продукты неполного энзиматического расщепления.

В растениях обнаружены также метиловый эфир инозитола, пинитол из *Pinus Lambertiana*, матецитол из каучуконосных лиан Мадагаскара и т. п.

В печени и почках *Scyllium* и *Raja* было найдено вещество, близкое по природе с инозитолом, сциллитол, идентичный с ко-кситолом из листьев кокосовой пальмы.

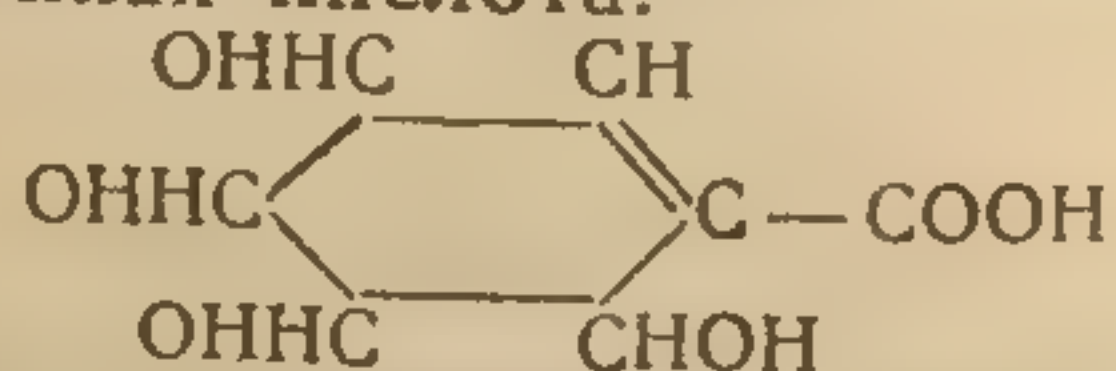
В хинной корке в соединении с алкалоидами находится хинная кислота, имеющая строение тетраоксигексагидробензойной кислоты:



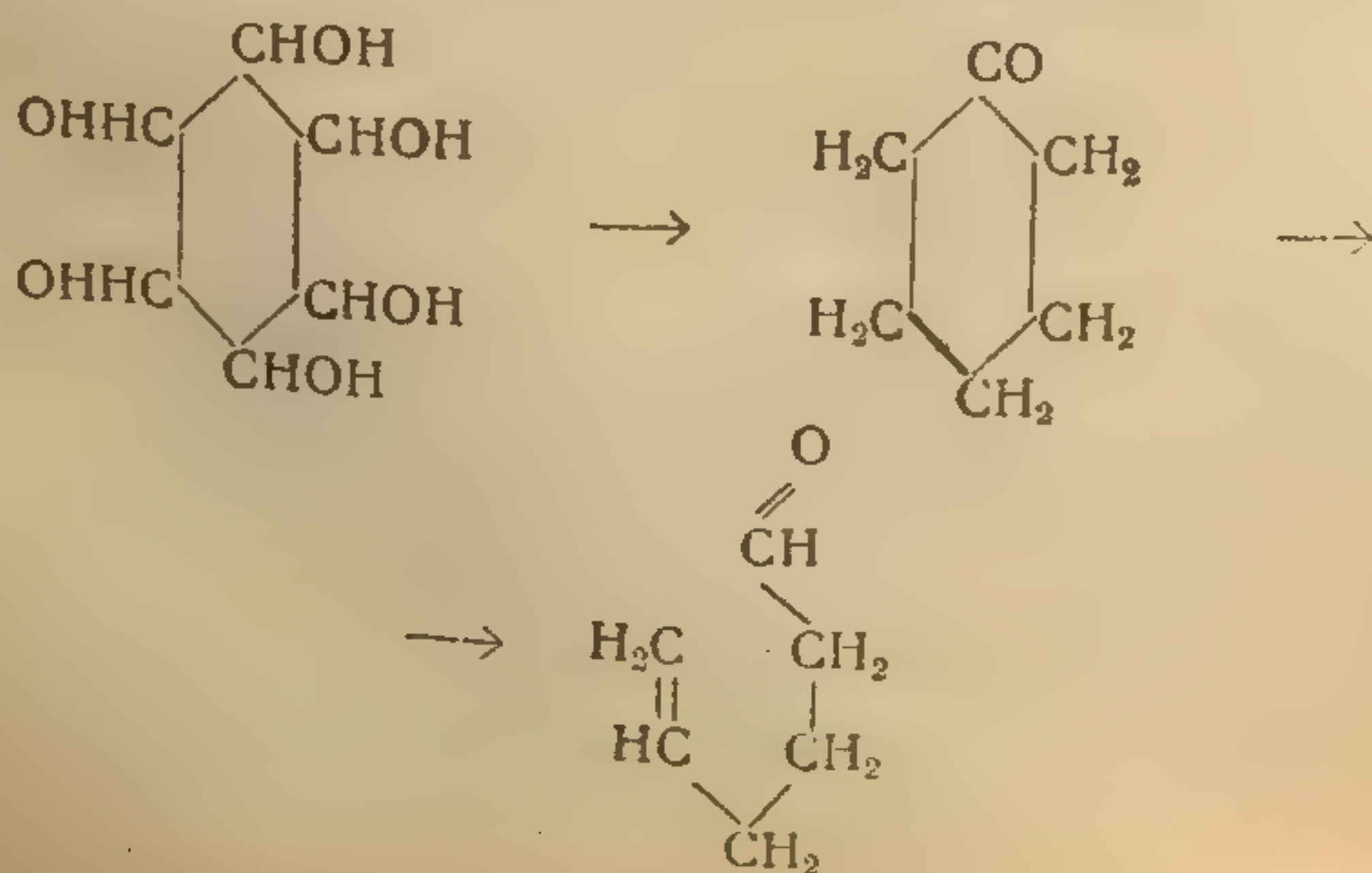
Бактерии перерабатывают хинную кислоту в протокатехиновую: $\text{C}_6\text{H}_3(\text{ОН}_2) \cdot \text{СООН}$.

Хинная кислота дает при окислении гидрохинон и может служить исходным веществом при образовании арбутина.

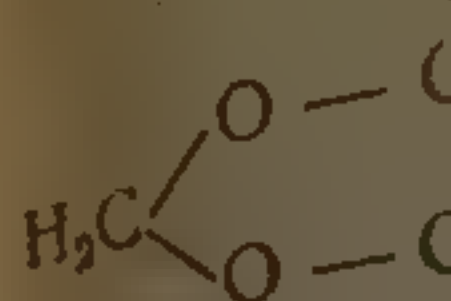
В ядовитых плодах *Illicium religiosum* обнаружена шикимикислота $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$, которая при нагревании превращается в параоксибензойную кислоту, теряя две частицы воды; это — тетрагидротетраоксибензойная кислота:



Pasternak полагает, что инозитол может образоваться из формальдегида, посредством полимеризации; образование инозитола является, таким образом, реакцией обезвреживания формальдегида. Инозитол исчезает при созревании плода *Phaseolus*, превращаясь в пластическое вещество (Pfeffer). Во многих растениях был обнаружен в значительных количествах гексиленальдегид, повидимому, возникающий из инозитола через циклогексанон:



Согласно Ма...
ное звено межд...
При синтезе ар...
идет конденса...
и затем цикло...
Needham 1)
козы в животн...
полиурии у кр...
F. Michael
следующим о...
гидом при 0°...
переходит в д...
в ацетоном



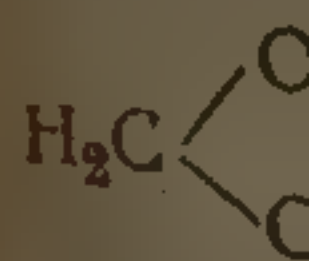
4. НО

5. НО

6. Н₂

При дейст...
получен 1-6-...
циклогексан.

После отщ...
манноциклит.



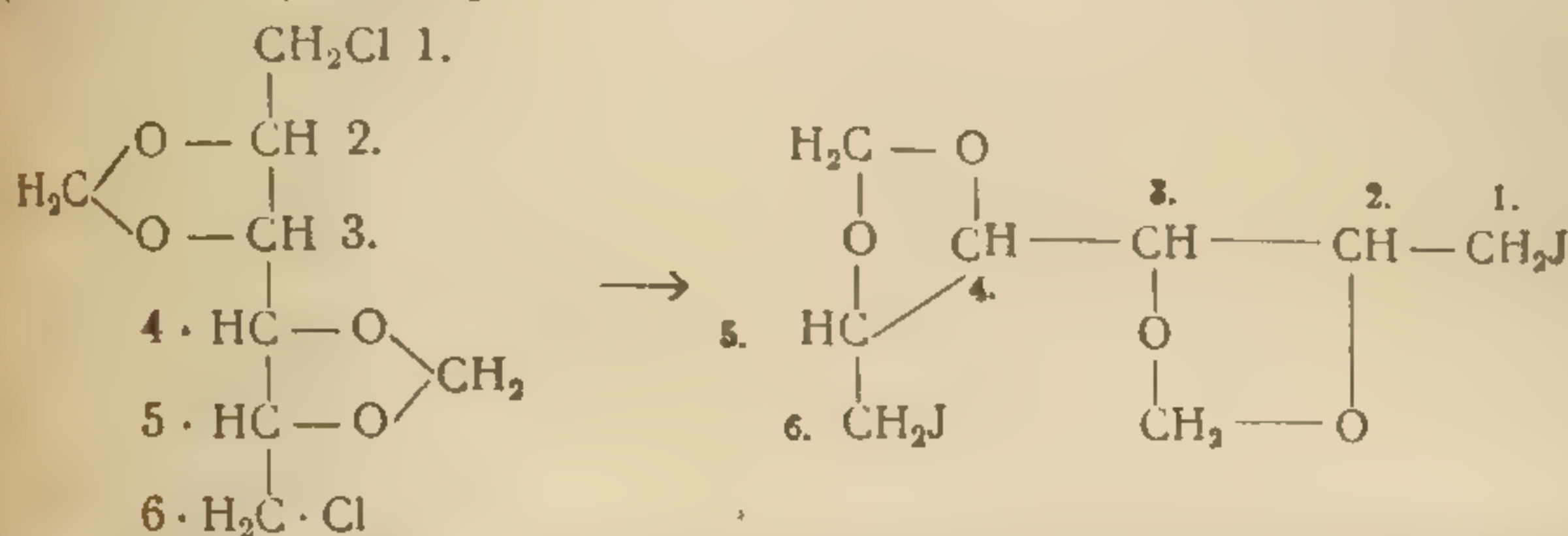
При пора...
cillium Whils...
зывающих з...
вещества да...
brevicomпаст...
кроме выше...
образуют е...
левую кис

1) Needh...
logle 25, 1 (19...
2) Lieb. A...
3) H. Ra...
P. Clutterb...
H. Raistric...
Microorganism...
35 Садик

Согласно Макиенне, циклозы представляют собою промежуточное звено между алифатическими и ароматическими соединениями. При синтезе ароматических соединений в растениях первоначально идет конденсирование формальдегида с образованием инозитола, и затем циклогексановое кольцо редуцируется в бензольное.

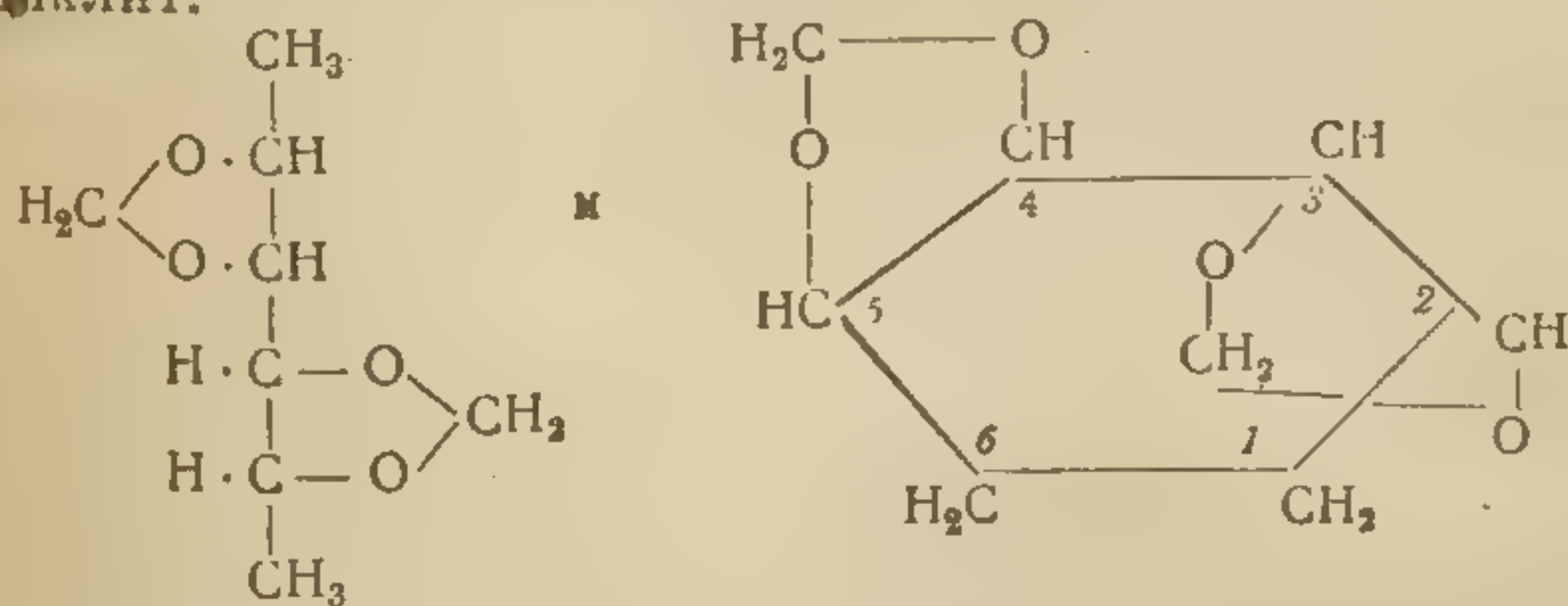
Needham ¹⁾ показал, что инозитол может возникать из глюкозы в животном организме, например, при экспериментальной полиурии у крыс.

F. Michael ²⁾ осуществил превращение гексозы в циклозу следующим образом: 1-6-дихлорманнитол с 40% формальдегидом при 0° дает диметиленол-1-6-дихлорманнитол, который переходит в диiodопроизводное при действии иодистого натрия в ацетоновом растворе.



При действии молекулярно раздробленного серебра при 170° получен 1-6-дезоксидиметиленманнитол и диметилентетраоксициклогексан.

После отщепления метиленовых групп образуется тетраоксиманноциклит.



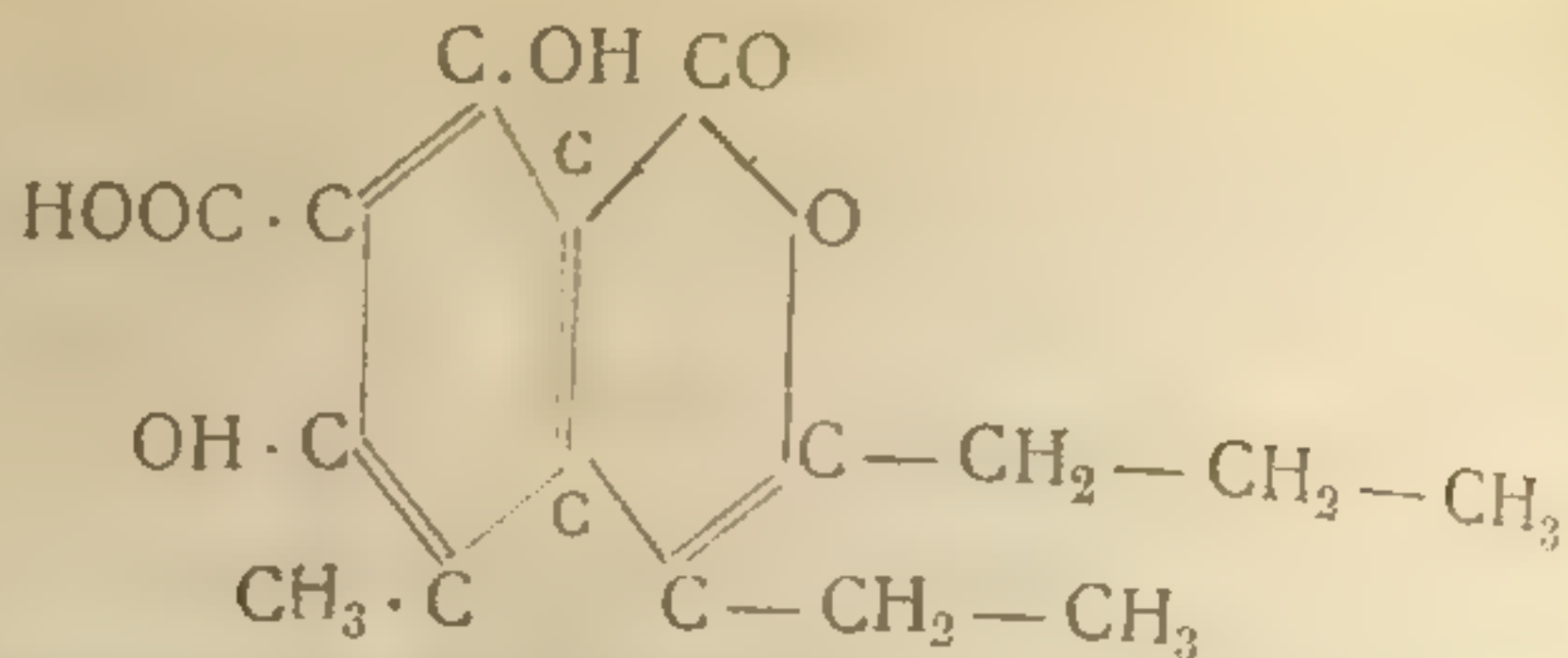
При поражении итальянского маиса плеснями из рода *Penicillium* Whilst наблюдал образование токсических веществ, вызывающих заболевание, известное под названием пеллагры. Эти вещества дают интенсивно-синюю окраску с FeCl_3 . *Penicillium brevicompactum*, *stoloniferum* и др., вегетируя на среде Ролен, кроме вышеупомянутых соединений $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$ и $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_7$ образуют еще соединение $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6$ или 3-5-дигидроксифта-левую кислоту ³⁾, (микоефеноловую кислоту) $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_6$ и

¹⁾ Needham. О физиологическом действии циклоз. *Ergebnisse der Physiologie* **25**, 1 (1926).

²⁾ Lieb. *Ann.* **496**, 77 (1932).

³⁾ H. Raistrick и P. Simonart; A. Oxford и H. Raistrick; P. Clutterbuck и H. Raistrick. *Biochem. Journ.* **27**, 628, 634, 654 (1933). H. Raistrick, R. Robinson and others. *Studies in the Biochemistry of Microorganisms*.

нормикофеноловую кислоту $C_{16}H_{18}O_6$ следующего строения
возникшего из глюкозы:

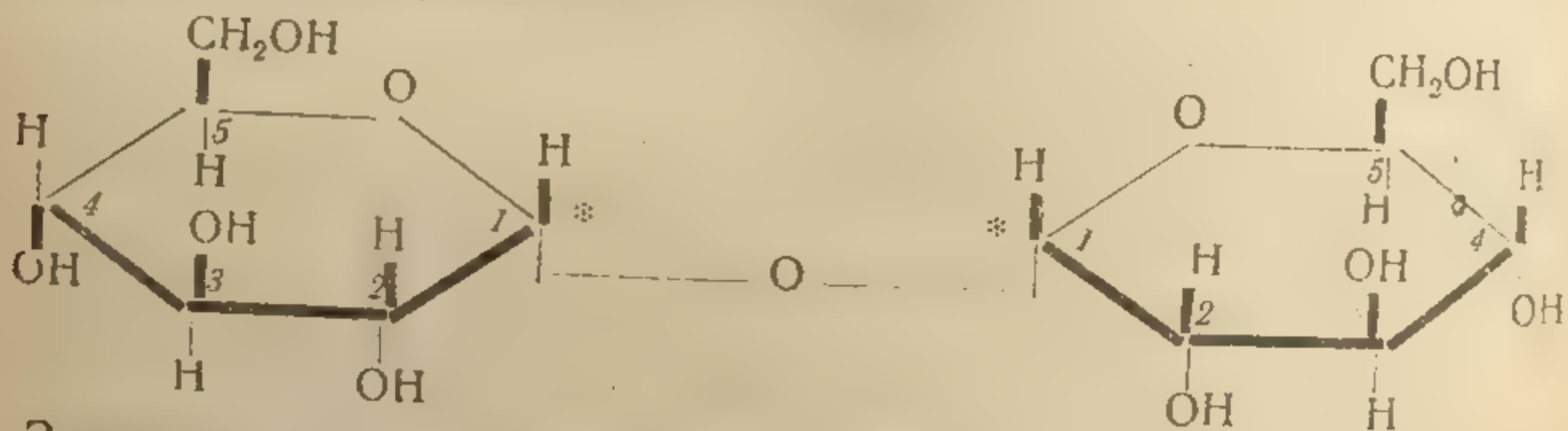


Bac. phenanthrenicus bakiensis и *Bac. guricus* способны превращать фенатрен в оксибензиловый спирт, оксибензиловый альдегид, салициловую кислоту и, наконец, в пирокатехин ¹⁾.

16. Голозиды.

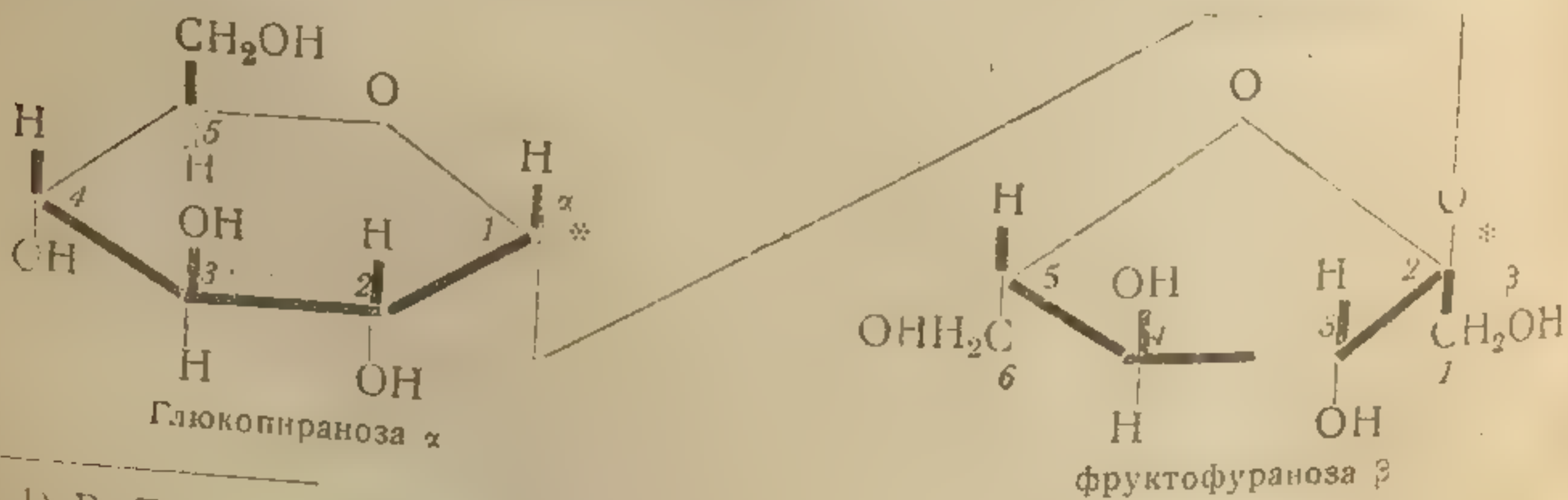
Диголозиды (дисахариды) представляют собою дериваты глюкозидов, аналогичные глюкозидам. Н. Pringsheim дает следующие типы диглюцидов.

I. Трегалозный тип — это глюкозное сочетание двух моноглюцидных остатков. Мы имеем дело со сцеплением двух альдегидных групп, так что возникает нередуцирующий диглюцид; глюкозидо $\langle 1.5 \rangle$ -глюкозид $\langle 1.5 \rangle$ ($1 \leftrightarrow 1$), или глюкопиранозидоглюкопиранозид.



Звездочка * указывает положение 1-го или глюкозидного атома углерода. Здесь имеет место сочетание двух псевдо-альдегидных групп между собою.

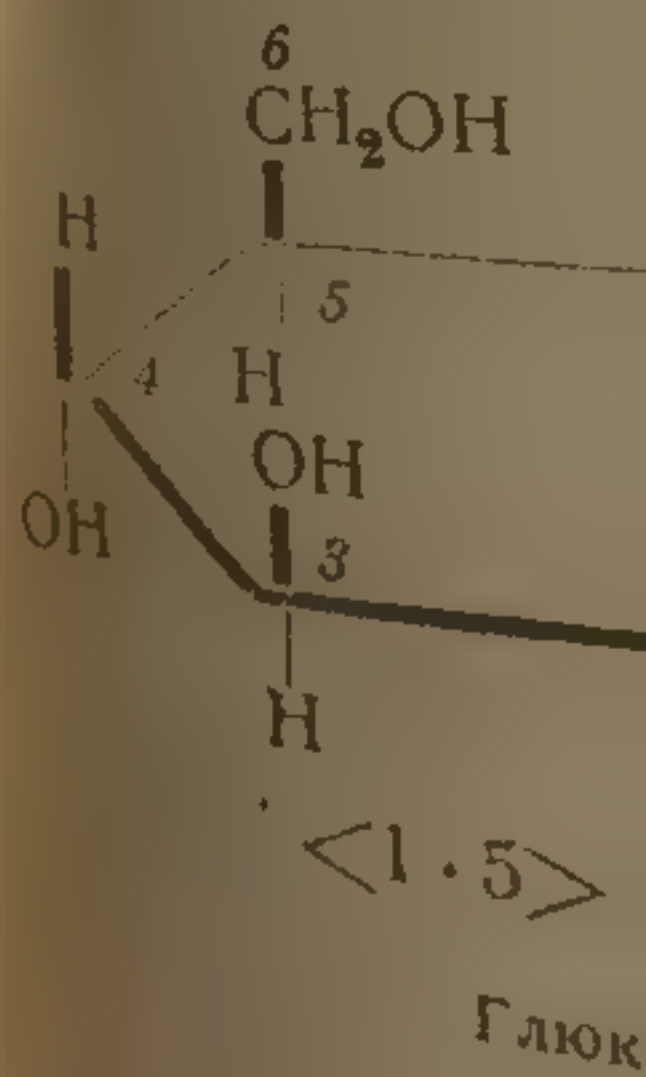
Сахароза ²⁾, или тростниковый сахар, является глюкопиранозидофруктофуранозидом или глюкозидо $\langle 1.5 \rangle$ -фруктозидом $\langle 2.5 \rangle$ ($1 \leftrightarrow 2$).



¹⁾ В. Таусон. Нефтяное хозяйство 14, 220 (1928); Biochem. Zeit. 155, 356 (1925); Planta 4, 214 (1927); I. Tausz. Zentrbl. Bakt. Abt. II 49, 497 (1919); R. Wagner. Zeit. Gährungsphysiologie 4, 289 (1914) (Нефтяные бактерии).
²⁾ За последнее время сахара — ввиду крайнего падения цен в результате мирового кризиса, получила в США возможность широкого технического при-

Сахароза имеет собою строением например, сахароз

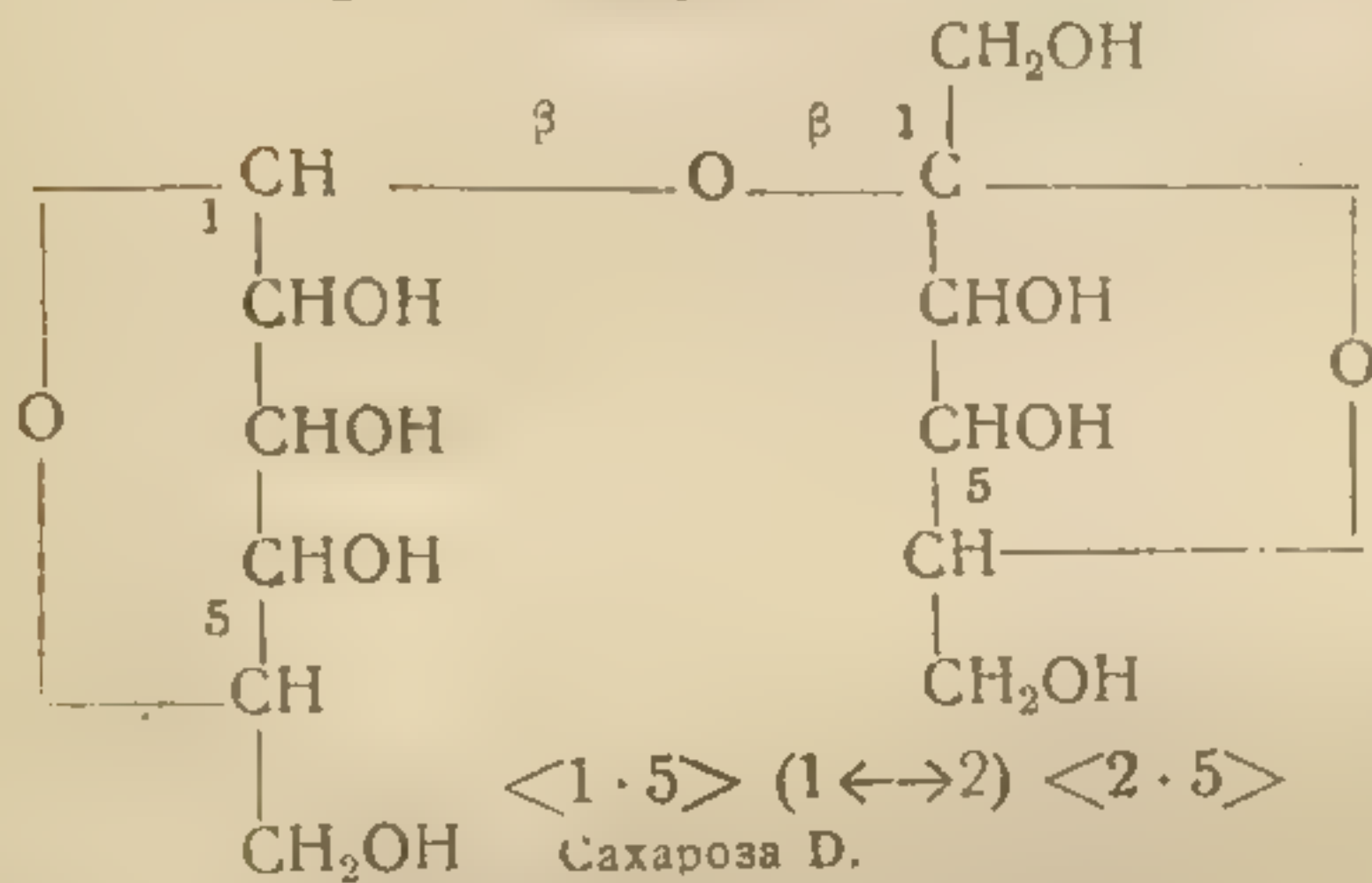
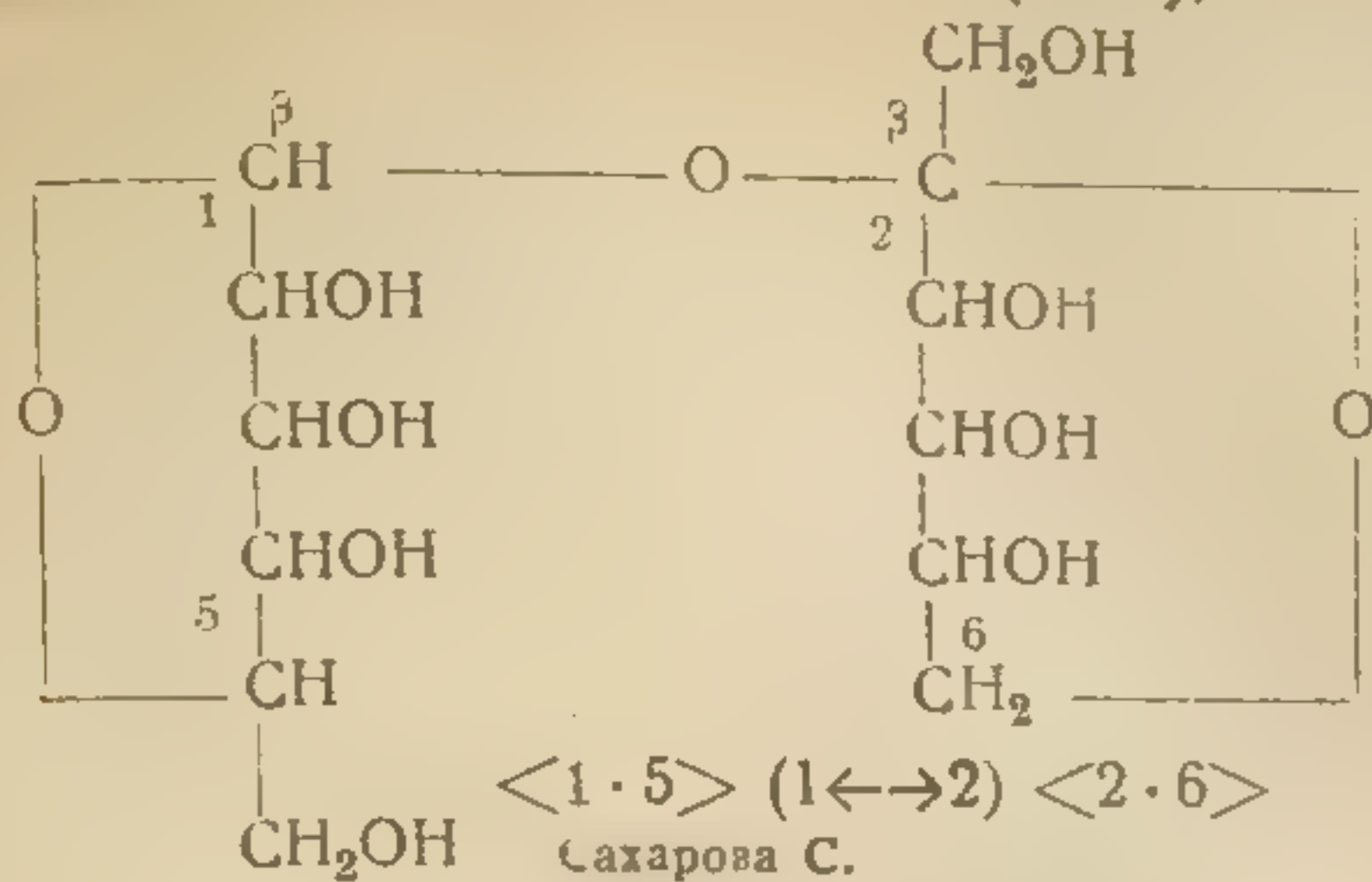
Другие формы козы с α , β и γ
II. Мальтозидные остатки



III. Амилозидоглюцида сочетание происхождения

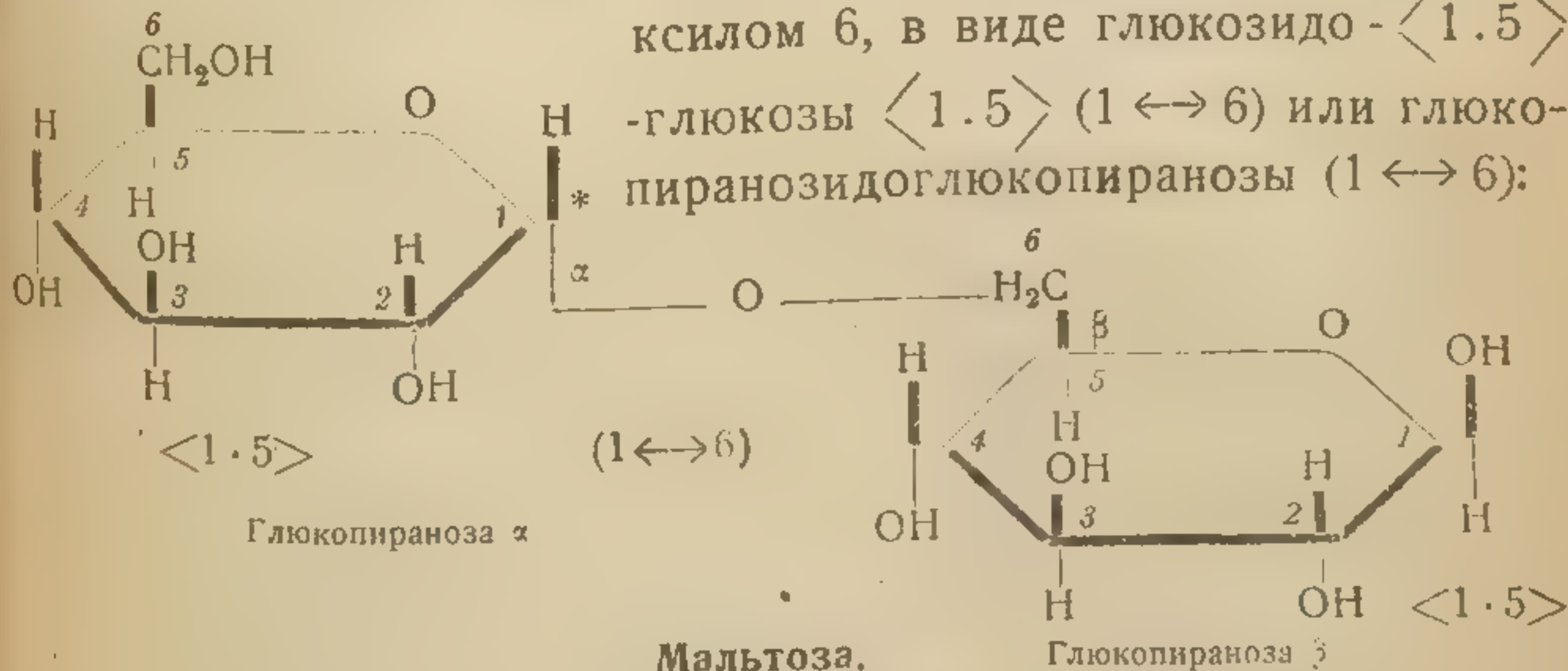
менения в качестве высокой температуры целлюлозы, оптического шелка, а также А. Форд. Хим. Pictet. He

Сахароза имеет ряд изомерных форм, различающихся между собою строением колец и точками плавления октацетатов: например, сахара А (70°), сахара С₁ (104°), сахара D (125°).



Другие формы образуются при комбинации α , β и γ α -глюкозы с α , β и γ α -фруктозой¹⁾.

II. Мальтозный тип характеризуется тем, что моноглюцидные остатки соединены ангидридно, а псевдоальдегидная группа 1 сочетана со спиртовым гидроксильным 6, в виде глюкозидо- $\langle 1.5 \rangle$ -глюкозы $\langle 1.5 \rangle$ ($1 \leftrightarrow 6$) или глюкопиранозидоглюкопиранозы ($1 \leftrightarrow 6$):

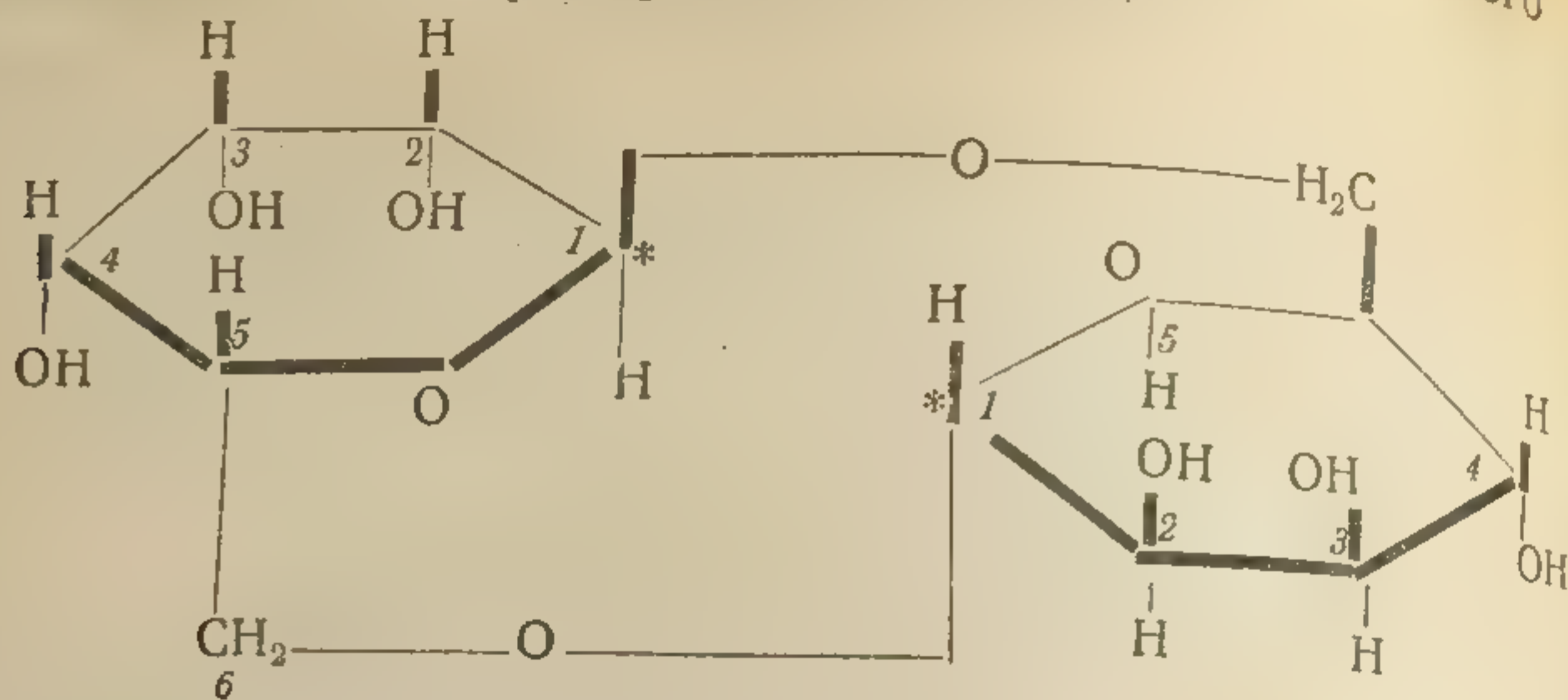


III. Амилозный тип представляет случай, когда два моноглюцида сочетаются между собою с потерей 2 частиц воды, причем происходит циклизация мальтозного типа за счет ацетилирования в качестве продукта полимеризации, дающего при прессовании при высокой температуре материал для выделки нерастворимого стекла, резины, целлулоида, оптического стекла, трубок, изоляторов, смол, лаков и искусственного шелка, а также нитратной и ацетатной целлюлозы.

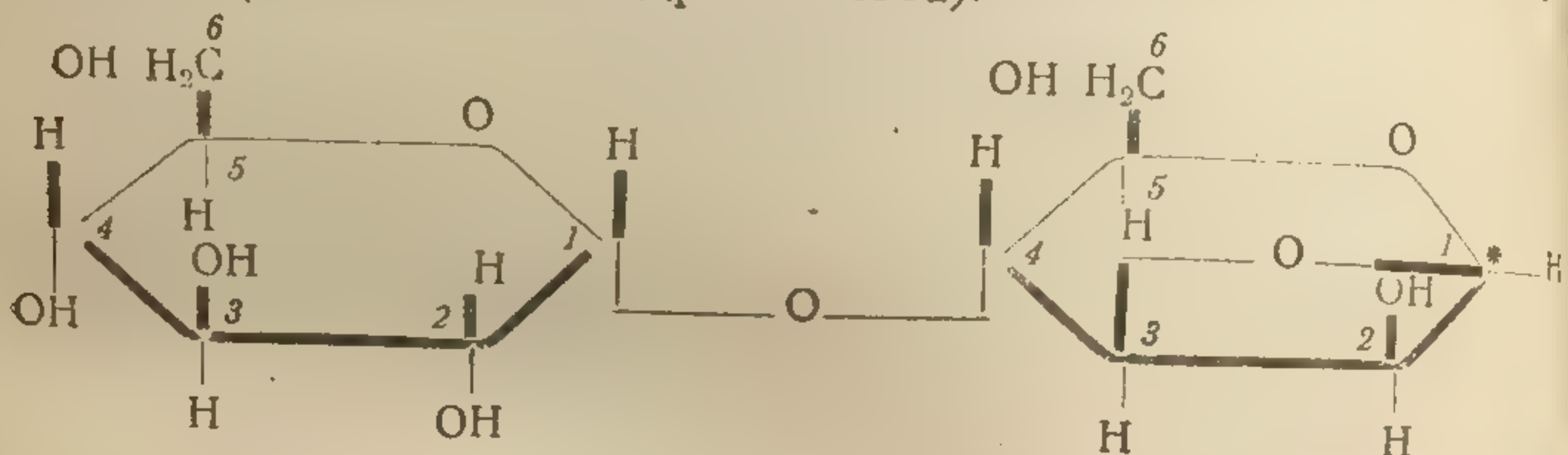
А. Форд. Химия и социалистическое хозяйство, 1931, № 10, стр. 121.

¹⁾ Pictet. Helv. chem. Acta, 905, 16 (1933)

талеподобного связывания 1-го свободного глюкозидного угле
рода мальтозы с 6-м углеродом глюкозида:



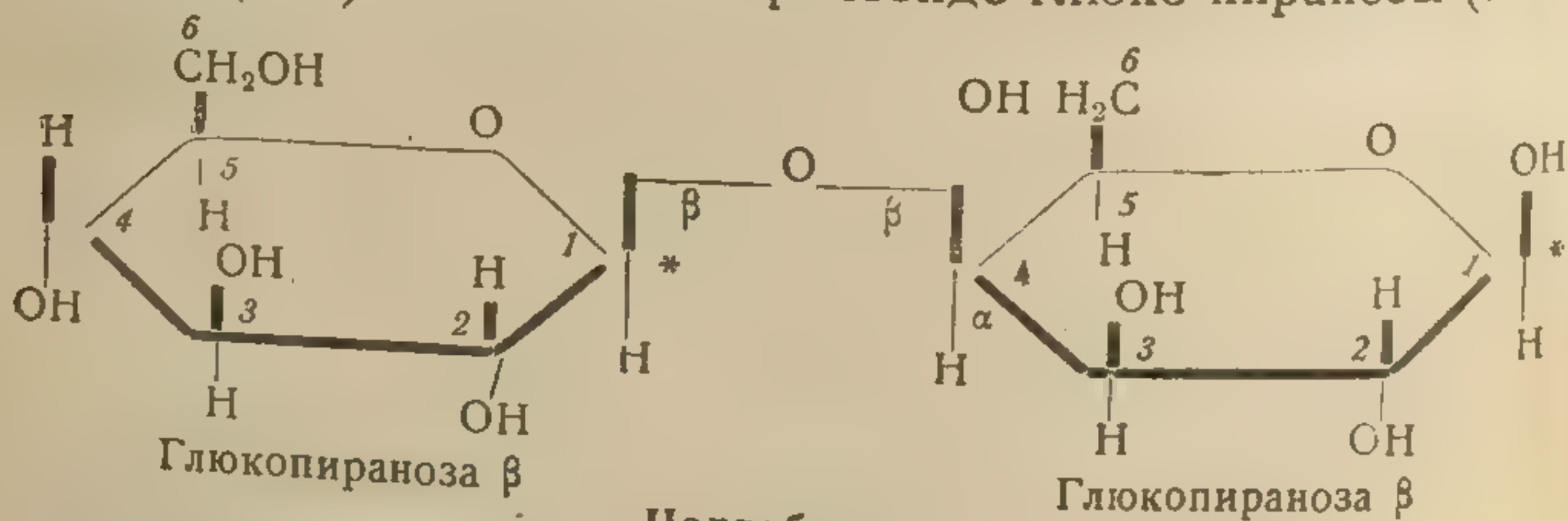
IV. Ангидрозный тип — сочетание глюкозида с ангидро
глюкозой (глюкозидаангидроглюкоза).



Типы III и IV встречаются в составе комплексных полиглю
цидов (крахмал, целлюлоза и т. д.).

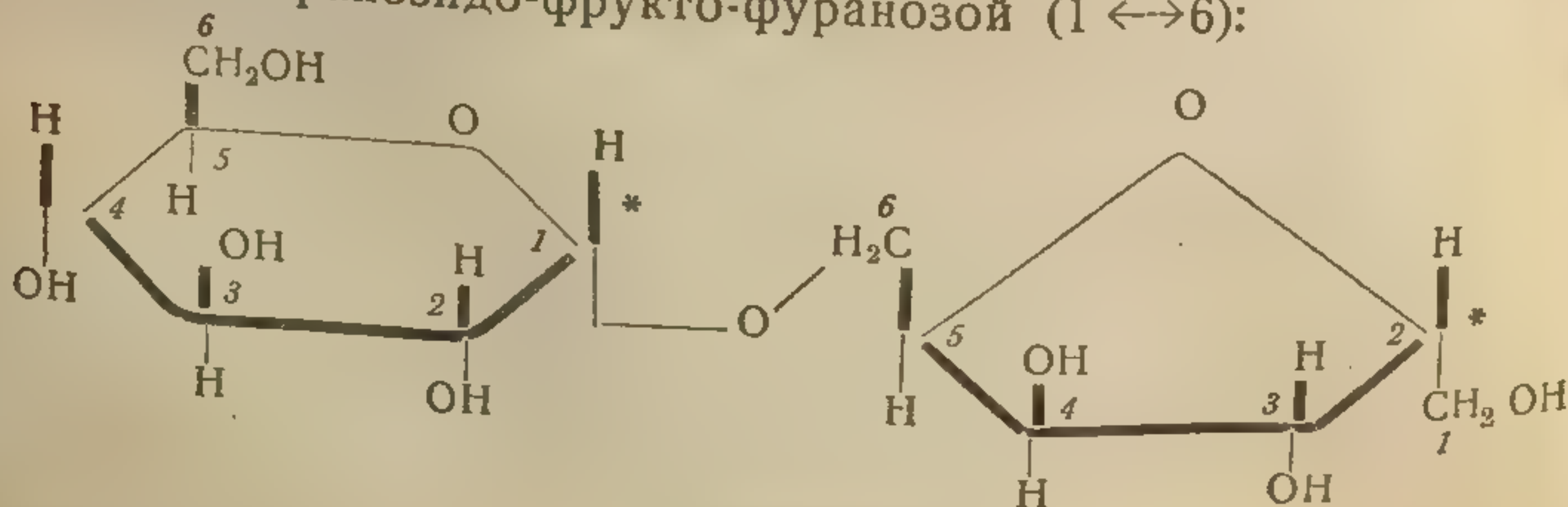
Диглозиды (дисахариды)

Целлобиоза имеет строение 4- β -глюкозида $\langle 1.5 \rangle$
глюкозы $\langle 1.5 \rangle$ или глюकोпиранозидо-глюко-пиранозы ($1 \leftrightarrow 4$)



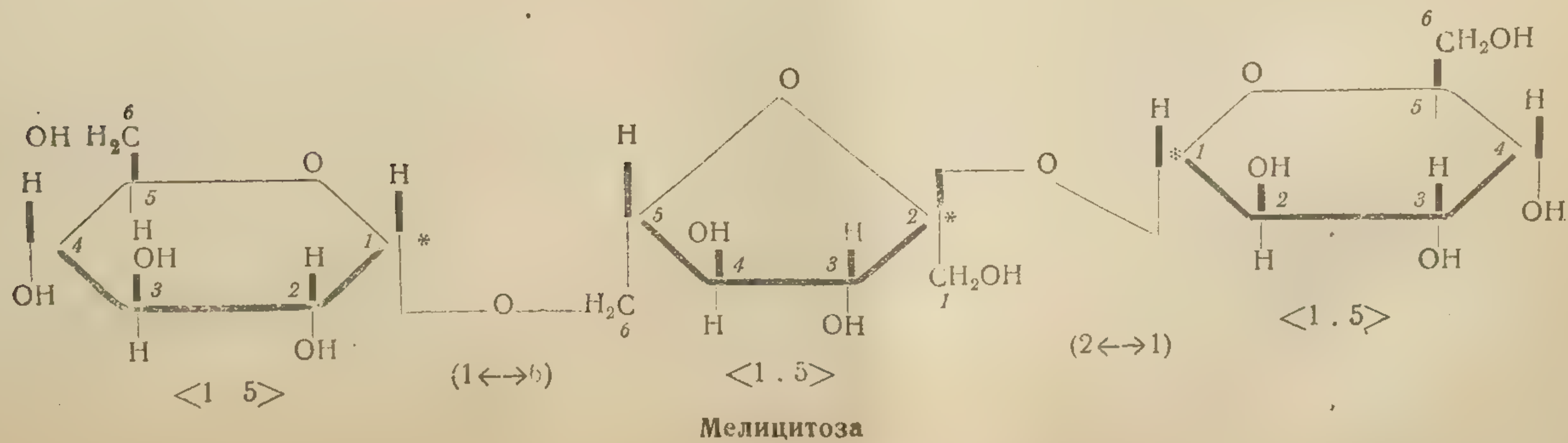
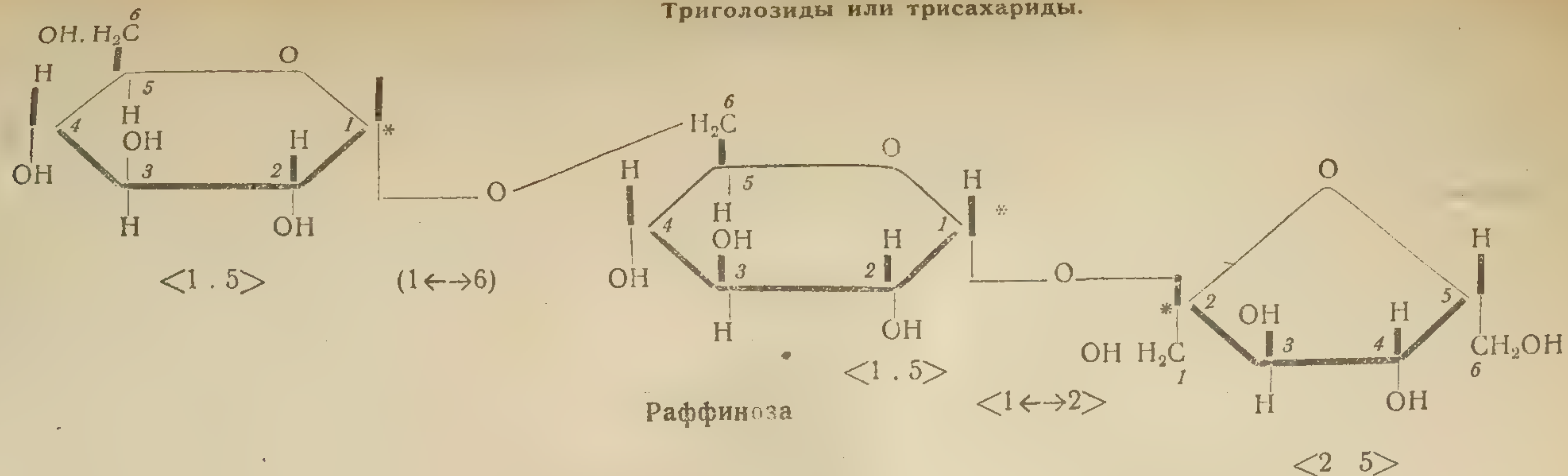
Целлобиоза

Тураноза является 6-глюкозидо $\langle 1.6 \rangle$ -фруктозой $\langle 2.6 \rangle$
или глюकोпиранозидо-фрукто-фуранозой ($1 \leftrightarrow 6$):

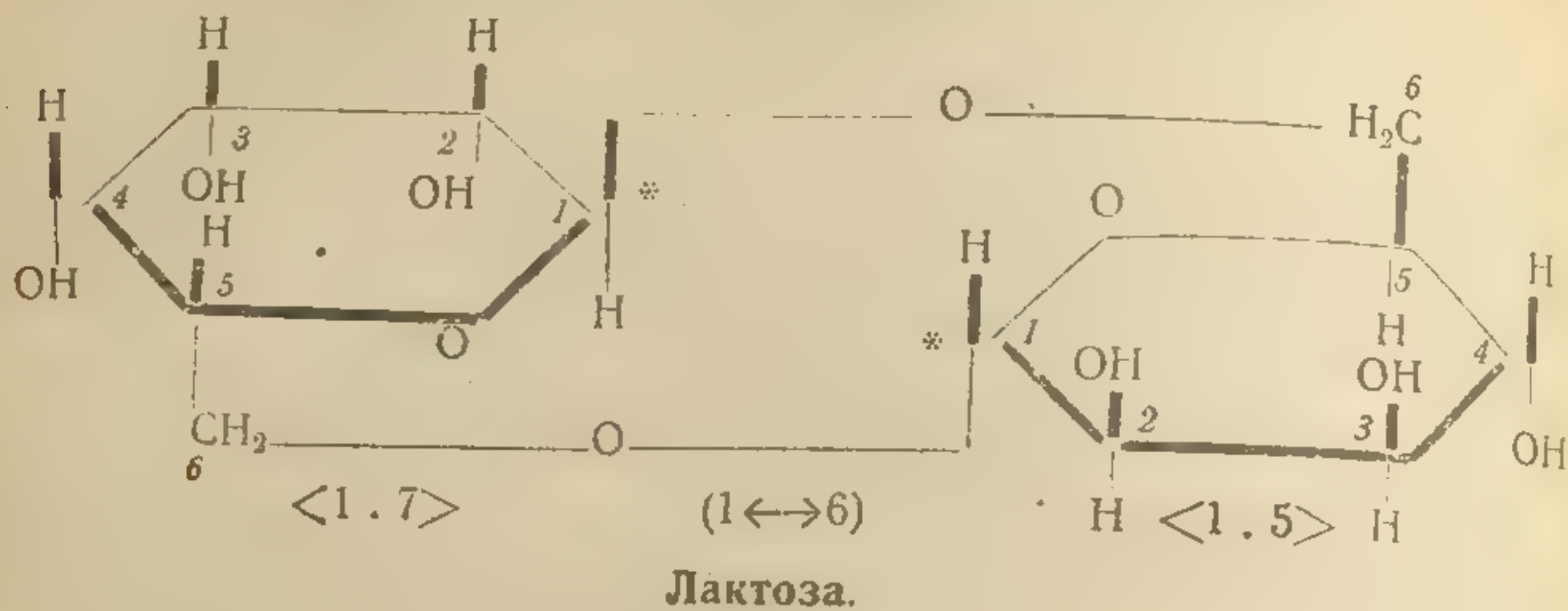


Тураноза

Триголозиды или трисахариды.



Лактоза имеет строение 4 · β-галактозидо <1.5>-глюкозы <1.5>, или галактопиранозидоглюкопиранозы.



Тригложиды.

Раффиноза представляет собою 6-галактозидо $\langle 1.5 \rangle$ -2-глюкозидо $\langle 1.5 \rangle$ 2-фруктозу $\langle 2.5 \rangle$, или мелибиозидо-фруктозид, или 6-галактопиранозидо-2-глюкопиранозидо-2-фруктофуранозу (см. стр. 549).

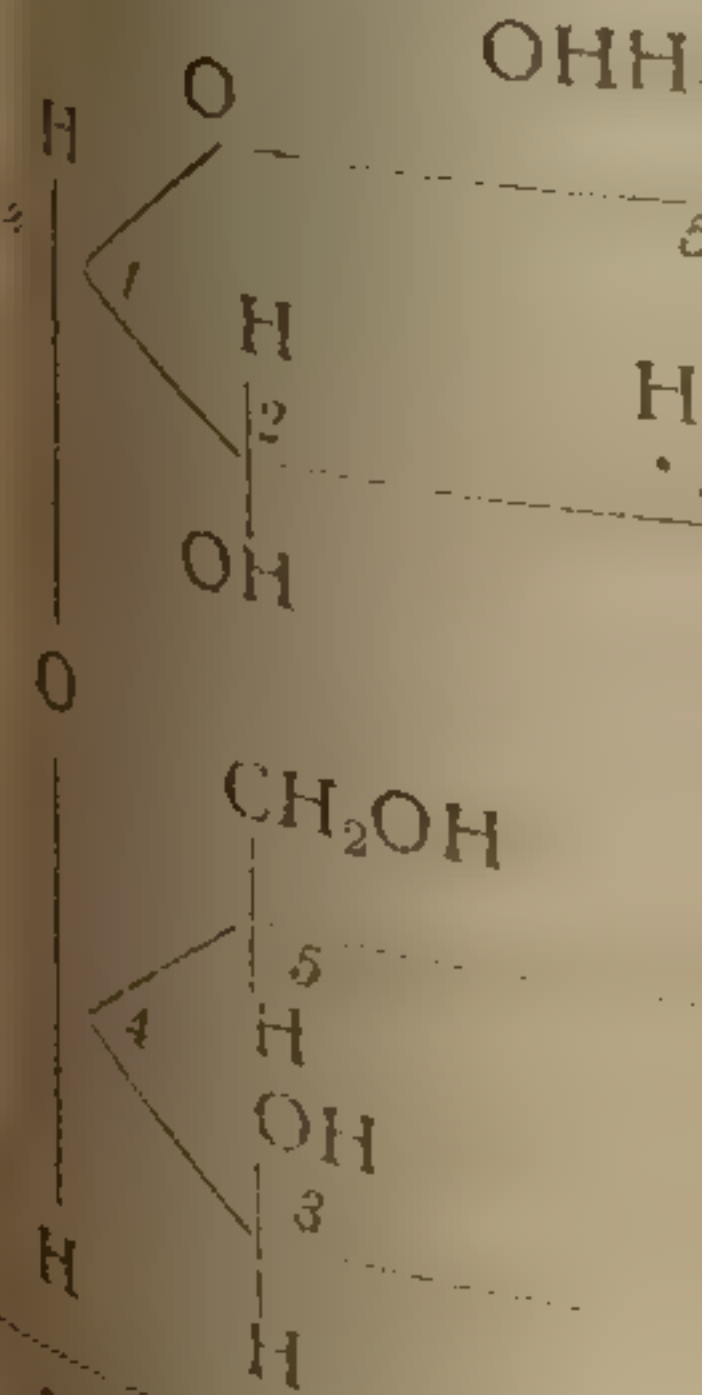
Раффиноза расщепляется энзимами либо на фруктозу и мелибиозу, либо на галактозу и сахарозу. Мелицитоза может быть рассматриваема либо как туранозидо- α -глюкозид, либо как α -глюкозидо-сахароза, либо как 6-глюкопиранозидо-2-фруктофуранозидо-1-глюкопираноза (см. стр. 549).

Л и т е р а т у р а.

Химия глюкоидов.

- W. N. Haworth. Ringstructure in the mono, di- and polysaccharides (holosides). Dixième Conférence Internationale de Chimie. Rapports sur les hydrates de carbone (glucides). 1930.
- Bridel. La structure des oses et des holosides.
- W. N. Haworth. Die Konstitution der Kohlenhydrate. Leipzig. 1932.
- G. Bertrand. Résumé historique de la chimie des oses.
- J. van Rijn и Н. Dieterle. Die Glykoside. 1931.
- E. Fischer. Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente. Berlin 1909, 1922.
- F. Levene. Hexosamines, their Derivatives. Mucins and Mucoids.
- E. Lippman. Die Chemie der Zuckerarten. 1904.
- H. Pringsheim. Die Polysaccharide. Berlin. 1931.
- A. Stewart. Stereochemistry. New-York. 1907.
- G. Zemplen und F. Nord. Kohlenhydrate. Abderhalden's Handbuch der biologischer Arbeitsmethoden. Abt. 1. Teil. 5. 1922.
- Л. Шорыгин. Химия углеводов. 1932.
- М. Крамер. Сахариды и их производные. 1930.
- Е. F. Armstrong и K. F. Armstrong. The glucosides. New-York. 1931.
- A. van der Haar. Anleitung zum Nachweiss zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide und Aldehydsäuren. 1920.
- K. Bernhauer. Grundzüge der Chemie und Biochemie der Zuckerarten. 1933.
- C. A. Browne. Handbook of sugar analysis. 1912.
- W. N. Haworth и E. Hirst. Trans. Faraday Soc. 29, 14 (1933).

Целлюлоза является органическим веществом. Древесины растительного происхождения состоят из целлюлозы и лигнина. Между собой в целлюлозе существуют водородные связи. То же происходит во всех растительных тканях. При нагревании древесины от лигнина можно получить лигнин. Целлюлозу из солей металлов получают с помощью кислот. Натуральная целлюлоза с лигнином имеет природную окраску. Наиболее чистая целлюлоза имеет состав: $C_{12}H_{22}O_{11}$. При гидролизе целлюлозы образуется октоацетат. При метилировании целлюлозы получается 2,3,6-три-O-метилцеллюлоза. Целлюлоза могла бы



2) Norman Hawley и M. George. The method

ДЕСЯТАЯ ГЛАВА

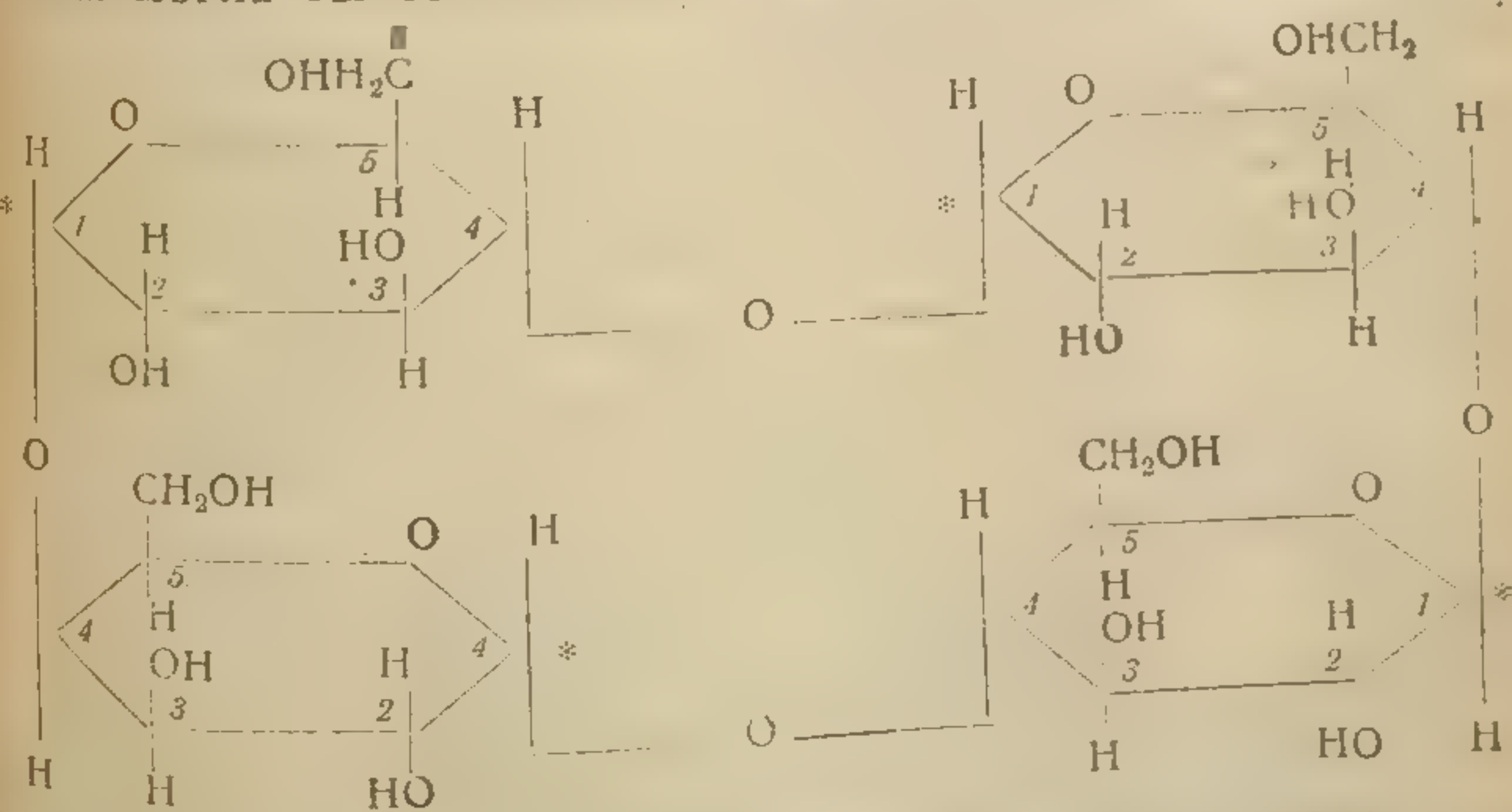
1. Химия целлюлозы.

Целлюлоза является после угля наиболее распространенным органическим веществом на земной поверхности, входя в состав древесины растений; другим столь же распространенным комплексным полиглюцидом является крахмал. Относительно единства целлюлозы существуют два воззрения. Cross и Bevan полагают, что целлюлозы различного происхождения хотя близки между собою в химическом отношении, но не идентичны. Schwalbe допускает существование ряда химически различных целлюлоз. То же признает Schorger. Однако, Heuser предполагает, что во всех растениях находится единая химически обособленная целлюлоза; при надлежащей очистке, т. е. освобождении древесины от лигнина, гексозанов и других сопутствующих веществ можно получить одинаковую по химическим свойствам целлюлозу из соломы, хлопчатника и разных пород дерева. Натуральные целлюлозы состоят из истинной целлюлозы и ассоциированных с ней полисахаридов, описываемых под именем темицеллюлоз и названных Норман'ом целлюлозанами ¹⁾.

Натуральная целлюлоза обычно ассоциирована или инкрустирована с лигнином и гемицеллюлозами, с веществами полиуронидной природы ²⁾.

Наиболее чистой целлюлозой является хлопковая целлюлоза. Она имеет состав $(C_6H_{10}O_5)^n$. Она содержит три спиртовых гидроксильных группы на каждые шесть атомов углерода. При полном гидролизе она дает только *d*-глюкозу. При ацетоллизе образуется октоацетцеллобиоза и пентаацетилглюкоза, сл. рода.

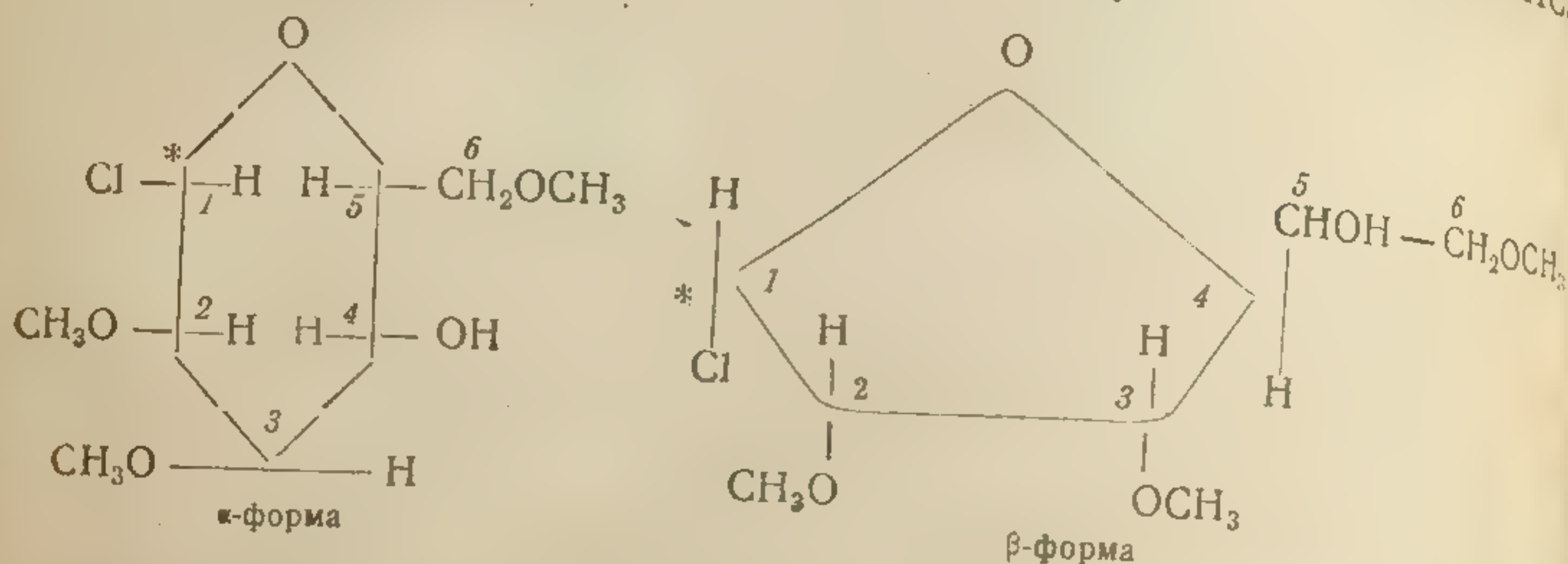
При метилировании целлюлозы и последующем гидролизе, получается 2.3.6-триметилглюкоза. Мицелла хлопковой целлюлозы могла бы состоять из остатков ангидроглюкозы:



¹⁾ A. Norman и S. Jenkins. Biochem. Journ. **27**, 818 (1933);
²⁾ Hawley и Norman. Ind. Eng. Chem. **24**, 873, 1190 (1932); **23**, 84 (1931).
 Dorée. The methods of cellulose chemistry, 1933.

Они соединены между собою в положениях 1 и 4. В строении целлюлозы допускается присутствие таких группировок анги-дроцеллобиозы.

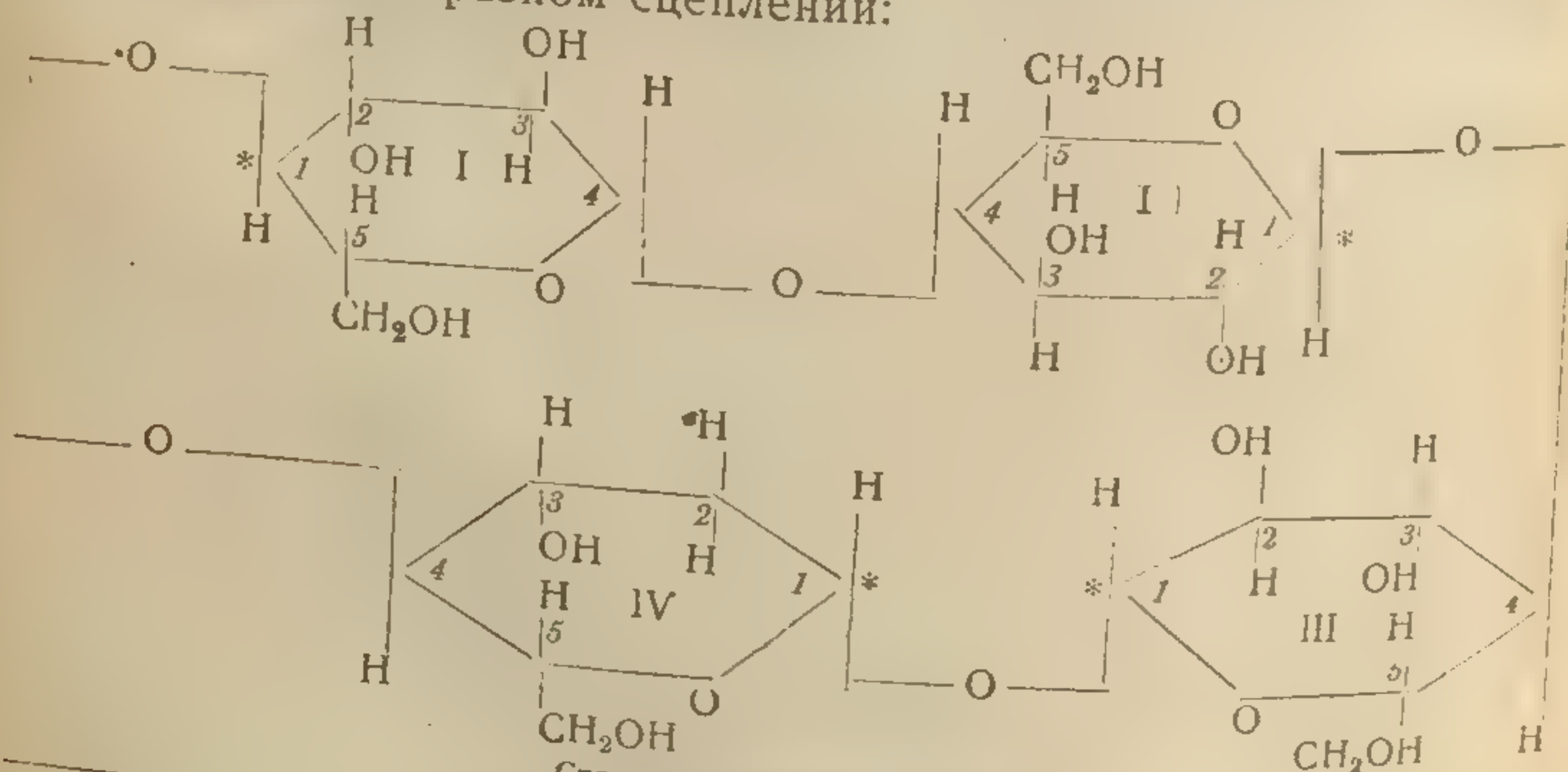
Однако, Freudenberg и Braun показали, что целлюлоза не является агрегированным ангидридом глюкозы; они превратили триметилцеллюлозу при действии на нее эфирным раствором HCl в 2.3.6. триметил-1-хлорглюкозу α или β .



Из нее получен чистый триметилглюкозаангидрид $\langle 1.4 \rangle$ или $\langle 1.5 \rangle$.

Метилированный глюкозаангидрид дестиллируется без разложения в вакууме, тогда как метилцеллюлоза при этом обугливается. Метилированная целлюлоза не идентична с метилированным глюкозаангидридом.

Образующиеся при ацетолитическом распаде целлюлозы целлозобиозу и целлоизогриозу нельзя считать структурными элементами целлюлозы. Meyer и Mark ¹⁾ формулируют строение целлюлозной молекулы в виде цепи из 96 глюкозных остатков, связанных в целлобиозные группы в пространственном диагональном винтообразном сцеплении:



Строение целлюлозной цепи.

¹⁾ Meyer и Mark. Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, 1930. H. Mark. Physik und Chemie der Cellulose 1932, (Технология текстильного волокна). H. Staudinger. Die hochmolekularen Verbindungen; Kautschuk und Cellulose 1932.

Haworth дает следующую схему, где глюкозидный атом углерода появляется после двух глюкозных остатков, что объясняет происхождение биозы при гидролизе.

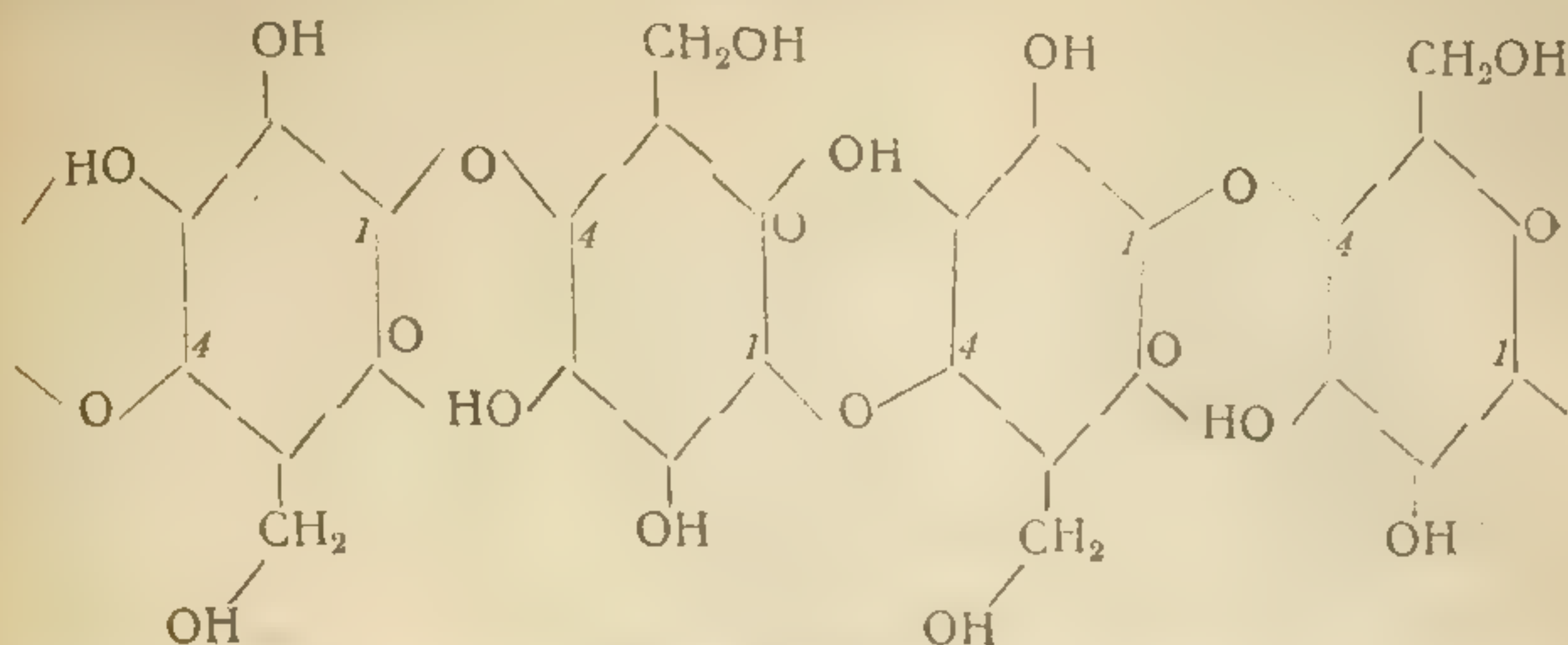
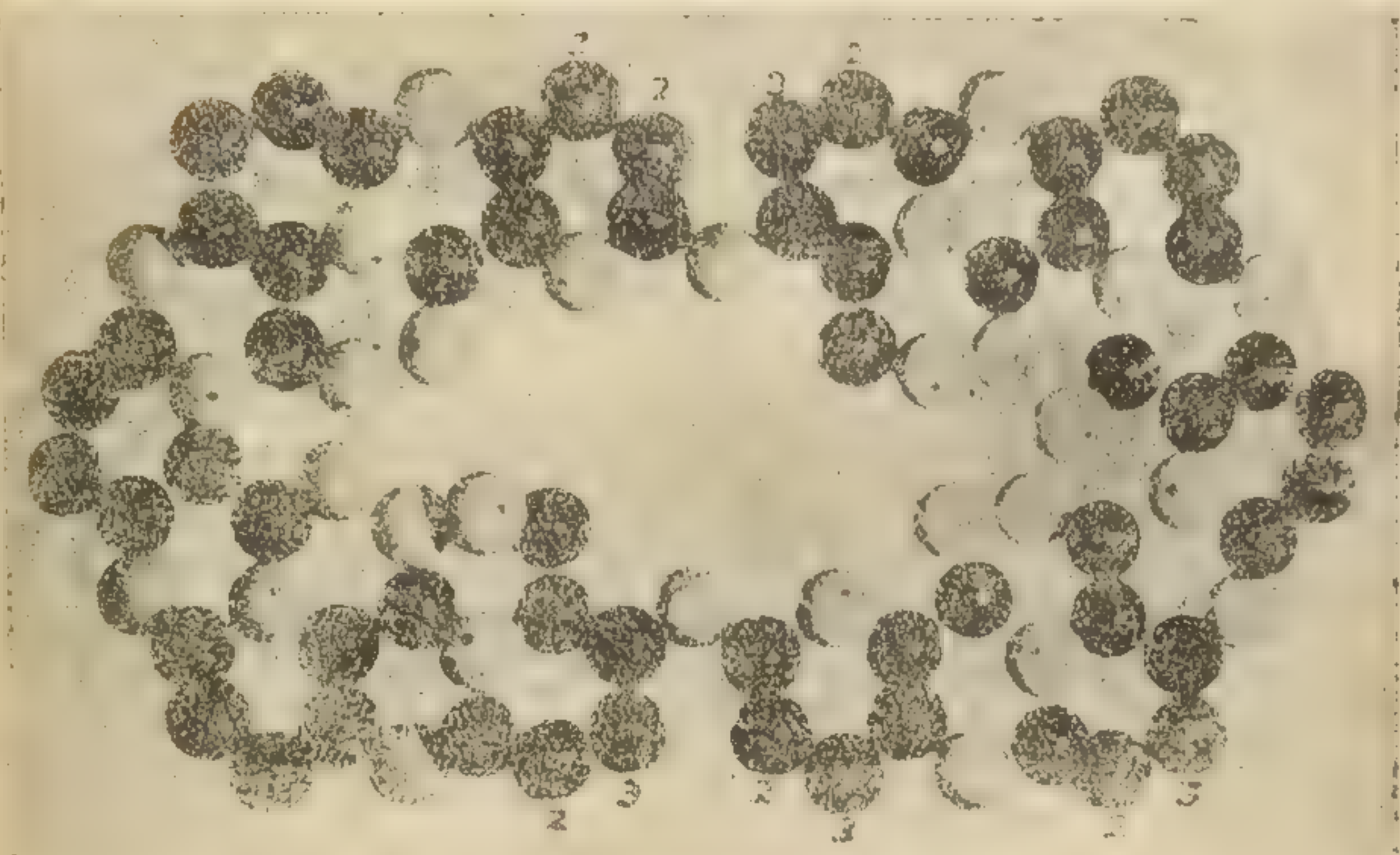
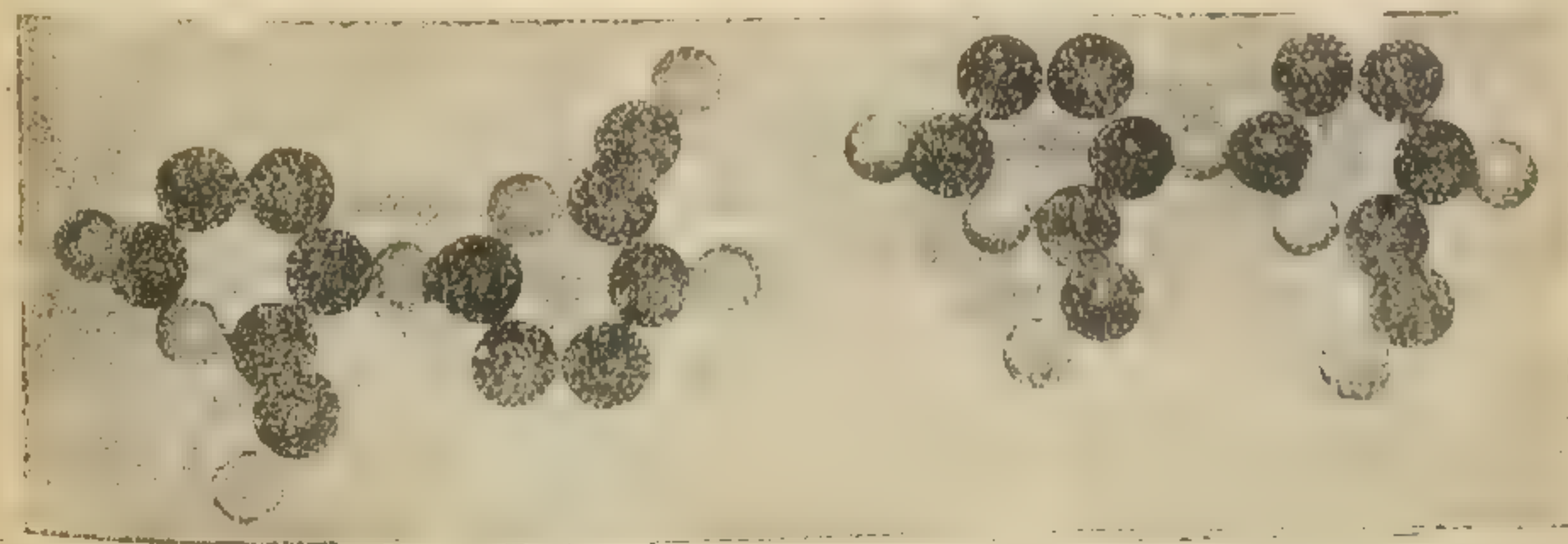


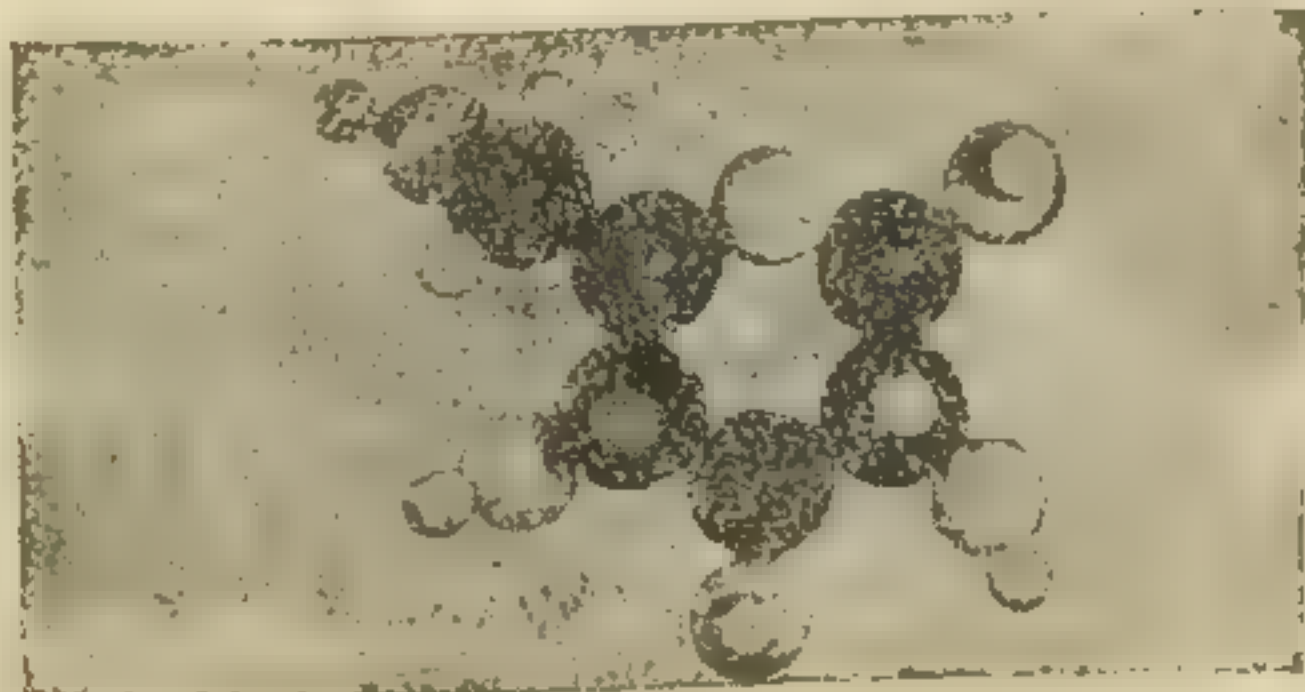
Схема Haworth'a.



Строение полиголозида.



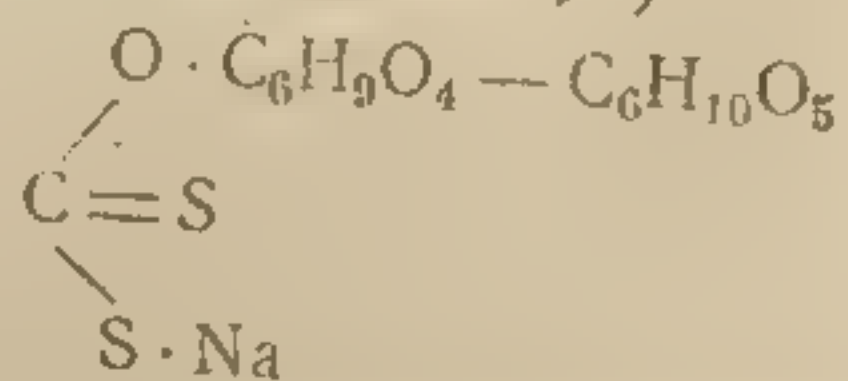
Строение диголозида.



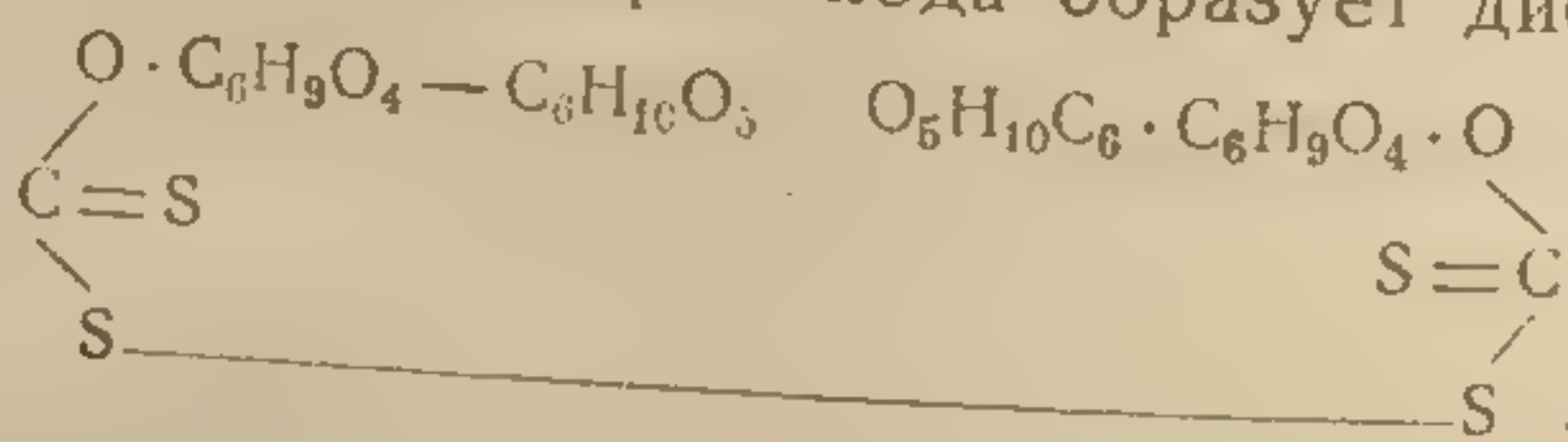
Строение озы.

Древесная целлюлоза представляет собою остаток после обработки древесины хлором или сернистокислым натрием, или едким натром для удаления лигнина и полисахаридов, при этом может быть получена так называемая альфа-целлюлоза, нерастворимая в 18% NaHO. Растворимая в едком натре часть древесной целлюлозы, осаждаемая кислотами, носит наименование бета-целлюлозы, а часть, неосаждаемая кислотами, называется гамма-целлюлозой. Хлопковая целлюлоза нацело состоит из альфа-целлюлозы. Медноаммиачный раствор хлопка (стандартной целлюлозы), содержащий 4 моля целлюлозы на 10 молей меди в 100 литрах раствора, показывает угол вращения плоскости поляризации $\alpha = -3,36^\circ$, а аналогичный раствор альфа-целлюлозы из древесины дает величину $\alpha = -3,29^\circ$. Альфа-целлюлоза из хвойных пород дает при гидролизе небольшое количество маннозы, образовавшейся из маннанов, которые цементируют отдельные целлюлозные агрегаты; подобно пентозанам и другим гексозанам целлюлоза твердых пород дерева содержит ксилозу, а мягких пород содержит маннозу. Под влиянием щелочи альфа-целлюлоза отчасти переходит в целлюлозу А, растворимую в 8% NaHO, а частично испытывает так называемую мерцеризацию, т. е. набухание и изменение физического состояния, которое связано с гидратацией и с образованием адидонного алкалисоединения, имеющего состав $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaHO$. Мерцеризованная целлюлоза более реагентоспособна, более гигроскопична, легче фиксирует красители, более восприимчива к гидролизу (Mercer, 1844).

Алкали-целлюлоза реагирует с сероуглеродом, образуя целлюлоза-ксантогенат натрия (Lieser)¹⁾



который с уксусным раствором иода образует дисульфид:



Вискозирование целлюлозы происходит при гидроксиле 2 каждого второго глюкозного остатка. Процесс вискозирования — это поверхностная реакция, при которой только половина глюкозаангидридных цепей доступна действию щелочи и способна к образованию ксантогената (Lieser)²⁾.

Кроме ксантогената, идущего для изготовления искусственного волокна и целлофана, целлюлоза³⁾ способна образовывать простые и сложные эфиры, из коих большое практическое применение имеет пленочная форма ацетилцеллюлозы (фильм).

¹⁾ Lieb. Ann. 483, 132, (1930). Journ. Soc. Chem. Ind 50, 287 (1931).

²⁾ Lieb. Ann. 460, 288 (1927).

³⁾ Heuser, Lehrbuch der Cellulosechemie. Schorger. The Chemistry of Wood and Cellulose.

кристаллическ
(в течение мно
раствора в т
в ацетоне и в
получения иск
готовлен трис
смеси фосфор
нитроцеллюло
азотных эфир
денитрирован
аммония NH_4S

Растворимо
наличием карб
глюкозной цеп
зуются остатк
действии окис
сицеллюлозу,
оксицеллюлоз
риновые кисл
много фурфур
малые количес
люлозы проис
ее лактона; г
виде цинхони
ствии HBr в
бромметилф

ОНН

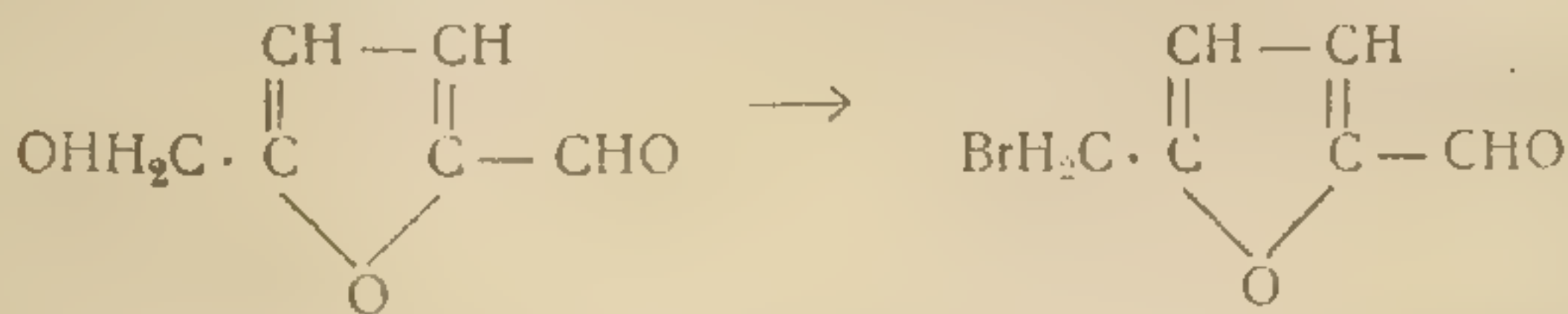
2. Осахар

Сверхконц
а также 72%
вляя лигнин.
и гемицеллюл
начение. Н. Sc
разбавленным
120°) в особ
сахара, сбраж
с 41% HCl д
лоза дает вы
В ближайш
соревнование
стороны из а
Ацетилен

¹⁾ В. Baus
²⁾ Zeit. Spir
и Levy. Англи

Кристаллическая триацетилцеллюлоза получена при медленном (в течение многих месяцев, до одного года) концентрировании ее раствора в тетрахлорэтано. Ацетилцеллюлоза растворяется в ацетоне и в смеси бензола со спиртом и может служить для получения искусственного волокна и лаков. Из целлюлозы приготовлен трисерный эстер: $[(C_6H_7O_5 \cdot (SO_3)_3)]^n$. При действии смеси фосфорной и азотной кислот на целлюлозу возникают нитроцеллюлозы с содержанием азота до 14,0%. Из раствора азотных эфиров целлюлозы получается шелк Шардоне после денитрирования волокон с сульфгидратом натрия $NaHS$ или аммония NH_4SH .

Растворимость гидроцеллюлозы в щелочи обусловлена не наличием карбоксильных групп, а деполимеризацией ангидро-глюкозной цепи при разрыве глюкозидных связей, при чем образуются остатки со свободными карбонильными группами. При действии окисляющих реагентов целлюлоза превращается в оксидцеллюлозу, в которой находятся свободные карбоксилы; оксидцеллюлозы при кипячении с известью переходят в изосахариновые кислоты. Оксидцеллюлозы с крепкой HCl отщепляют много фурфурала, тогда как гексозы способны образовать только малые количества оксиметилфурфурала. Фурфураль из оксидцеллюлозы происходит через стадию глюкуроновой кислоты или ее лактона; глюкуроновая кислота была выделена Kalb'ом в виде цинхониновой соли при окислении целлюлозы. При действии HBr в индифферентном растворителе целлюлоза дает μ -бромметилфурфураль;



2. Осахаривание древесины и получение спирта.

Сверхконцентрированная 41% HCl (Bechamp, Willstätter) а также 72% H_2SO_4 растворяют и осаживают целлюлозу, оставляя лигнин. Таким путем достигается превращение целлюлозы в гемицеллюлозы и сахаридные смеси, имеющие кормовое назначение. Н. Scholler и Lüers¹⁾ производили осаживание дерева разбавленными минеральными кислотами (2—3% H_2SO_4 при 120°) в особого рода перколяторе, при чем получается до 40% сахара, сбраживаемого на спирт. По способу Вильштеттера с 41% HCl достигаются выходы сахара до 60%. Альфа-целлюлоза дает выход сахара в 96% от теории²⁾.

В ближайшее время предстоит в производственном масштабе соревнование способов получения этилового спирта с одной стороны из ацетилена, а с другой стороны из дерева.

Ацетилен превращается нацело в этилен, а из 2 кг этилена,

¹⁾ В. Bausch. Zeit. angew. Chem. 42, 191, 1929.

²⁾ Zeit. Spiritus-Industrie. 1930. 52, 86. DRP немецкий патент 391596. A. Terris и Levy. Английский патент № 312.695.

при помощи серной кислоты при 70°, можно под давлением получить 1 кг этилового спирта (F. Strahler и F. Nachtel) ¹⁾.

Гидролиз древесины с 37% HCl в присутствии ZnCl₂ приводит к той-же степени осахаривания дерева как и гидролиз со сверхконцентрированной 41% HCl. Выход спирта составляет 280 л с одной тонны воздушно-сухой древесины. Способ Basset дает выход в 320 л; муравьино-кислотный метод и способ Hägglund'a дают 340 л (Л. Анцус). Сахар, полученный по Бергиусу, способен сбраживаться (Шорыгин) ²⁾.

Fredenhagen и Hadenbach обрабатывают древесину безводной фтористоводородной кислотой, при чем происходит полное осахаривание клетчатки, и она превращается в глюкозу.

Древесно-сахарный процесс Бергиуса состоит из обработки 1 части дерева 7 частями 41% HCl (согласно принципу Willstätter-Zechmeister'a), извлечения древесины сахарным раствором HCl, вакуумной дистилляции или эвапорации в присутствии лигроина до насыщения сахаром до 60% и снижения концентрации HCl до 9%.

Затем сироп обрабатывается горячим воздухом в сушилках пульверизаторах и достигается насыщение сахаром до 90%, при наличии 2% HCl и 3—5% уксусной кислоты.

Выход сахара равен 66%, т. е. теоретический.

С 1933 г. в Мангейм-Рейнау работает фабрика, производящая 8000 т глюкозы в год; первоначально получающийся тетрамерный сахарид после инверсии превращается в кристаллическую глюкозу, уже способную испытывать брожение ³⁾.

3. Биодинамические превращения целлюлозы ⁴⁾.

Число организмов, способных использовать целлюлозу как источник углерода весьма ограничено. Kagger отметил наличие целлюлозы в кишечном соке виноградной улитки; кроме того, целлюлоза обнаружена у корабельного червя *Bankia setacea*, а также в солоде. У многих беспозвоночных найдена лихеназа, расщепляющая лишайники, вещество близкое к целлюлозе. Термиты, питающиеся целлюлозой, а также тараканы (*Cryptocereus punctulatus*) содержат целлюлазу, вырабатываемую симбиотической фауной флагеллят, обитающих в их кишечнике.

¹⁾ Brennstoff-Chemie. 15, 166 (1934).

²⁾ Zeit. angew. Chem. 18, 45; Журнал прикладной химии 5, 705 (1933).

Шорыгин — Химия углеводов. F. Bergius. Chemistry and Industrie 52, 1045 (1933).

³⁾ В настоящее время достигнуто непрерывное сбраживание древесных гидролизатов на этиловый спирт (А. Лебедев).

⁴⁾ A. C. Thäuser и H. J. Bunker. The Microbiology of Cellulose, Hemicellulose, Pectin and Gums. London. 1927.

M. André и E. Lamy. Crustacés xylophages et lithophages. Bull. Inst. Océanographique. Monaco, № 62 (1933). W. Trager. A. Cellulose from the Symbiotic Intestinal Flagellates of Termites and other Roach *Cryptocereus punctulatus*. Biochem. Journ. 26, 1762 (1932). W. Trager. The Cultivation of a Cellulose-Digesting Flagellate *Trichomonas termopsidis*, and of certain other Termite Protozoa. The Biological Bulletin 66, 182 (1934).

W. Trager ¹⁾
Trichomonas termopsidis
в чистой культуре
растворяющую
также у ксиланаз
и др. Трихомонады
из дерева; эту
в экстрактах
лаза подобна
Spirochaeta

зистую массу.
и дерева с об
Potosia cuprea
ющий целлюлозу
гнилой древеси
усваивают всл
зоев, подгото
предварительн
лорода или те
лении чистой
деревом (*Clev*
митах, способ
ные симбиозы
как паразиты
теле термитов
моллюсками,

При дейст
без газообраз
целлюлозы и
рификации, п
кислорода, ос
Окисление ил
ного кислоро
редукции нит
вместе с азо
в K₂CO₃.

Течение эт

Новая аут
и разрушающ
в 8700 футов
(NH₄)₂ SO₄ ил
превращения

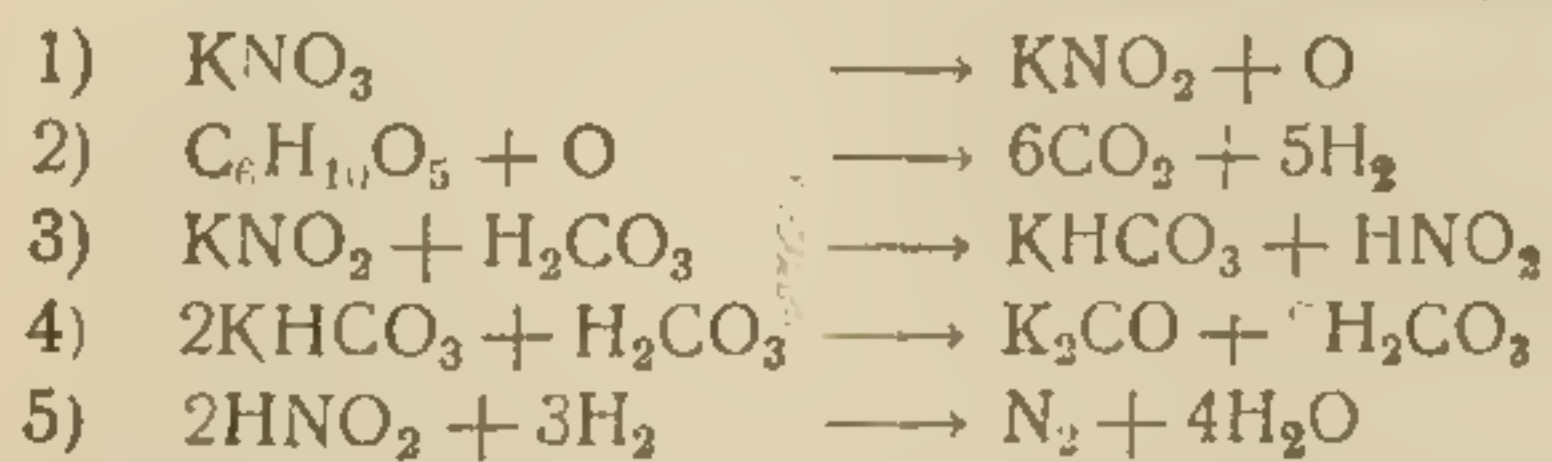
¹⁾ Biochem.
²⁾ Zeit. ange
³⁾ S. A. Wa

W. Trager¹⁾ добыл активную целлюлазу, экстракцией из *Trichomonas termopsidis* которые он накапливал в течение двух лет в чистой культуре. Гриб *Sterigmatocystis niger* содержит цитазу, растворяющую клеточные оболочки. Целлюлоза встречается также у ксилофагов (древоедов) *Limnoria*, *Sphaeroma*, *Chelura* и др. Трихомоны сецернируют глюкозу, вырабатываемую ими из дерева; эту глюкозу потребляют термиты. Кроме целлюлазы в экстрактах была обнаружена целлобиаза. Протозолевая целлюлаза подобна улиточной и солодовой целлюлазе.

Spirochaeta cytophaga превращает целлюлозу на 80% в слизистую массу. *Merulius* и *Polyporus* вызывают разъедание бумаги и дерева с образованием воды и CO_2 . В личинках насекомых *Potosia cuprea*, в улитке, в *Torredo* обнаружен фермент, разлагающий целлюлозу до гемицеллюлозы (цитаза). Термиты питаются гнилой древесиной. При кормлении термитов целлюлозой, они ее усваивают вследствие присутствия в кишечнике особых протозоев, подготавливающих целлюлозу для усвоения. Если убить предварительно кишечных протозоев, например, действием кислорода или температуры в 36° , то термиты погибают при кормлении чистой целлюлозой, но выживают при кормлении гнилым деревом (Cleveland)²⁾. Однако не все протозои, живущие в термитах, способны переваривать дерево. Здесь наблюдаются сложные симбиозы, например, *Trichonympha* и *Pyrsonympha* живут как паразиты в хозяине *Reticulitermes flavipes*, кишечном обитателе термитов. Давно известен факт переваривания целлюлозы моллюсками, например, *Torredo navalis*, *Helix pomatia* и др.

При действии аэробных бактерий целлюлоза превращается без газообразования в красную слизь. Анаэробное разложение целлюлозы имеет место в почвах, сопутствуя процессу денитрификации, при этом происходит окисление целлюлозы за счет кислорода, освобождаемого при переходе нитратов в нитриты. Окисление или сгорание целлюлозы за счет этого микробогенного кислорода дает энергию, нужную для последующей редукции нитрита до элементарного азота (азотное брожение); вместе с азотом выделяется CO_2 , которая превращает KNO_3 в K_2CO_3 .

Течение этой цепи реакции проходит следующие стадии:



Новая аутотрофная бактерия, окисляющая аммиак в нитрат и разрушающая петролеум, найденная в Калифорнии на глубине в 8700 футов — это коккобацилл, вегетирующий в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или KNO_3 ; он окисляет аммиак без предварительного превращения в нитрит. Петролеум разрушается нацело до CO_2 ³⁾.

¹⁾ Biochem. Journ. 26, 1762 (1932).

²⁾ Zeit. angew. Chem. 49, 455, 813, (1930).

³⁾ S. A. Waksman. Principles of Soil Microbiology. 1932.

4. Целлюлозные брожения.

Существует несколько типов брожений целлюлозы, т. е. микробного разложения с газообразованием:

1. *Метановое брожение* ¹⁾, идущее с выделением метана (болотного газа) и углекислого газа; оно вызывается метановыми бактериями *Bac. cellulosaе methanicus*: $C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow 3CH_4 + 3CO_2$

Разложение целлюлозы нередко совершается гораздо сложнее, а именно кроме CH_4 и CO_2 образуются муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная кислоты, например, образуется 6,6% CH_4 , 43,5% CO_2 и 50% жирных кислот. При анаэробных разложениях метан может образоваться вследствие восстановления углекислоты nascentным водородом: $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$.

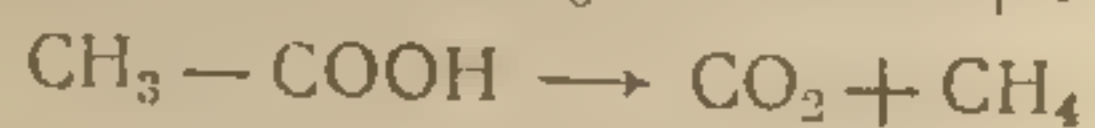
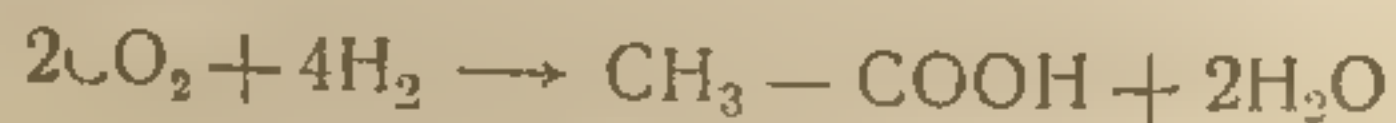
Метановое брожение целлюлозы может сопровождаться карбонизацией, т. е. идти с выделением углерода:



Этот микробиологический процесс принимал, повидимому участие в образовании каменноугольных отложений, когда гигантские леса древовидных папоротников, хвощей и плаунов испытывали разложение без доступа воздуха под влиянием бактерий; остатки микробов были обнаружены в шлифах из каменных углей (Ван-Тигем и Рено).

2. *Водородное брожение* целлюлозы обусловлено водородным бактериями *Bac. cellulosaе hydrogenicus*, весьма резистентным к высокой температуре 80°; оно дает либо смесь метана и водорода, либо смесь углекислого газа и водорода, либо смесь водорода (4%), углекислого газа (29%) и жирных кислот (67%).

При биологическом метанообразовании обнаружена уксусная кислота. Она является промежуточным продуктом, образующимся согласно реакциям:



В гнилом иле ²⁾ ацетаты нацело расщепляются на CO_2 и CH_4 . Если во время брожения целлюлозы прибавить толуола, то последний, угнетая бродильные ферменты, не повреждает сахарофицирующие ферменты и способствует накоплению целлобиозы и глюкозы, которые затем испытывают маслянокислое брожение, с образованием CO_2 и CH_4 или CO_2 и H_2 и кислот масляной и уксусной (Pringsheim) ³⁾.

Термофильные микробы, живущие при 60 — 68°, разлагают целлюлозу на CO_2 и H_2 при образовании лишь 0,5% жирных кислот (уксусной и муравьиной).

В кишечнике травоядных до 75% принятой с пищей целлюлозы разлагается бактериями и усваивается в виде сахаров и гемицеллюлоз при образовании газов и жирных кислот; в микрофлоре кишечника присутствует мицелиальный грибок *Aspergillus*

¹⁾ В. Л. Омелянский. Основы микробиологии.

²⁾ C. Lippmann и L. Greenberg, Nature 129, 204 (1932).

³⁾ Fischer, Lieske и Winzer. Biochem. Zeit. 245, 2 (1932).

cellulosae (Ellenberger) и весьма спорорезистентный *Bac. cellulosae*, споры которого выдерживают кипячение в течение 50 минут. После делигнификации и гидратизации многие растительные материалы, богатые целлюлозой, но недоступные освоению благодаря обилию в них инкрустов (солома, лузга подсолнечного семени, древесина) могут быть превращены в корма, усвояемые травоядными животными, при помощи их кишечных бактерий, вызывающих сахарификацию целлюлозы. В качестве реактивов для „раскрытия“ растительных веществ для кормовых целей (*Aufschliessung*) служат слабые растворы едкого натра, применяемые при обыкновенной температуре или 8% раствор соды при 3-часовом нагревании. Брожение целлюлозы используется также при получении крахмала из картофеля по способу Фелькера, при заготовке бурого сена, силосных кормов, при биологической очистке сточных вод в септик-танках. *Bact. xylum* способен синтезировать целлюлозу из слабых растворов уксусной кислоты глицерола, арабитола, маннитола (Y. Khouvine)¹⁾.

Образование гумуса.

Целлюлоза является источником гумуса в почвах. S. A. Waksman приводит перечисление микроорганизмов, способных вызывать разложение чистой целлюлозы²⁾.

ТАБЛИЦА 52.

Разложение целлюлозы бактериями.

Название организма	Продолжительность инкубации в днях	Количество разложившейся целлюлозы	Название организма	Продолжительность инкубации в днях	Количество разложившейся целлюлозы
<i>Aspergillus fumigatus</i> . . .	21	92,1	<i>Actinomyces violaceus rubes</i>	30	0
<i>Penicillium spiculatum</i> . . .	21	87,7	<i>Actinomyces cellulosae</i> . . .	21	6,8
<i>Trichoderma kőningi</i> . . .	21	93,5	<i>Actinomyces</i> 292	42	18,0
<i>Fusarium</i>	21	76,6	<i>Bact. fumil</i>	42	44,4
<i>Humicola</i>	30	84,4	<i>Bact. fumii</i>	42	29,1
<i>Mucor racemosus</i>	30	0	<i>Spirochaeta</i>	42	29,0
<i>Zygorhynchus mőlleri</i> . . .	30	0		60	31,9
				30	29,3

Разложение 227,505 г целлюлозы дает образование 46,3 г нитро-органической материи, или 20,35% бактериально синтезированных веществ. Гумус содержит 1,465 г гумусовой кислоты с 3,95% азота.

В вытяжках, полученных из гумуса, были обнаружены: ди-гидроксистеариновая кислота, ксантин, гипоксантин, гистидин, гидроксистеариновая кислота, ксантин, гипоксантин, гистидин,

¹⁾ Comp. rend. Ac. Sci. 198, 1544 (1934).

²⁾ Cellulosechemie 8, N^o 9 и 10 1927; E. Duclaux. Chimie biologique; S. A. Waksman. Principles of Soil Microbiology, 1932.

cellulosae (Ellenberger) и весьма спорорезистентный *Vac. cellulosae*, споры которого выдерживают кипячение в течение 50 минут. После делигнификации и гидратизации многие растительные материалы, богатые целлюлозой, но недоступные освоению благодаря обилию в них инкрустов (солома, лузга подсолнечного семени, древесина) могут быть превращены в корма, усвояемые травоядными животными, при помощи их кишечных бактерий, вызывающих сахарофикацию целлюлозы. В качестве реактивов для „раскрытия“ растительных веществ для кормовых целей (*Aufschliessung*) служат слабые растворы едкого натра, применяемые при обыкновенной температуре или 8% раствор соды при 3-часовом нагревании. Брожение целлюлозы используется также при получении крахмала из картофеля по способу Фелкера, при заготовке бурого сена, силосных кормов, при биологической очистке сточных вод в септик-танках. *Васт. хуипит* способен синтезировать целлюлозу из слабых растворов уксусной кислоты, глицерола, арабитола, маннитола (*У. Khovvine*)¹⁾.

Образование гумуса.

Целлюлоза является источником гумуса в почвах. *S. A. Waksman* приводит перечисление микроорганизмов, способных вызывать разложение чистой целлюлозы²⁾.

ТАБЛИЦА 52.

Разложение целлюлозы бактериями.

Название организма	Продолжительность инкубации в днях	Количество разложившейся целлюлозы	Название организма	Продолжительность инкубации в днях	Количество разложившейся целлюлозы
<i>Aspergillus fumigatus</i> . . .	21	92,1	<i>Actinomyces violaceus rubes</i>	30	0
<i>Penicillium spiculatum</i> . . .	21	87,7	<i>Actinomyces cellulosae</i> . . .	21	6,8
<i>Trichoderma koningi</i> . . .	21	93,5	<i>Actinomyces</i> 292	42	18,0
<i>Fusarium</i>	21	76,6	<i>Bact. fumii</i>	42	44,4
<i>Nitrosola</i>	30	84,4	<i>Bact. fumii</i>	42	29,1
<i>Mucor racemosus</i>	30	0	<i>Spitochaeta</i>	60	29,0
<i>Zygothrips mulleri</i>	30	0		30	31,9
					29,3

Разложение 227,505 г целлюлозы дает образование 46,3 г новой органической материи, или 20,35% бактериально синтезированных веществ. Гумус содержит 1,465 г гумусовой кислоты с 3,95% азота.

В вытяжках, полученных из гумуса, были обнаружены: ди-гидроксистеариновая кислота, ксантин, гипоксантин, гистидин,

¹⁾ Comp. rend. Ac. Sci. 198, 1544 (1934).

²⁾ Cellulosechemie 8, № 9 и 10 1927; E. Duclaux. Chimie biologique. S. A. Waksman. Principles of Soil Microbiology, 1932.

аргинин, пентозаны, глицериды, параффиновые, лигноцериновые и агроцериновая кислоты, агростерол и фитостерол (Schreiner и Schorey).

Образование гумуса протекает в две фазы; 1) взаимодействие глюкоидов почвы с минеральными кислотами, при чем образуется гидроксиметилфурфураль; 2) этот последний затем конденсируется с аминокислотами (Maillard)¹⁾.

Eller принимает участие фенильных групп при происхождении гумуса; Waksman²⁾ считает гумус продуктом деятельности микроорганизмов почвы.

Спорообразующая *Bacterium cereus* разлагает протеины до аминокислот; бесспорная *Bacterium fluorescens* не трогает белков, быстро разлагает аминокислоты с образованием аммиака, последний затем нитрифицируется. *Aspergillus terreus* ассимилирует азот из нитратов, превращая их сначала в аммиак (D. Buch и D. Desbordes)³⁾. Ассимиляция микроорганизмами азота сопровождается разложением целлюлозы; в нормальной почве на каждую единицу усвояемого азота, превращаемого в живое вещество, разлагается от 40 до 50 единиц целлюлозы (Waksman и Heukelian)⁴⁾. Целлюлоза разлагается в почвах аэробными, анаэробными, термофильными, денитрофицирующими бактериями, актиномицетами и грибами; например, *Bac. cellulosaе dissolvens*, *Spirochaeta cytophaga*, *Vibrio agar-liquefaciens*.

Термофильная бактерия разлагает целлюлозу с образованием 55% уксусной кислоты, 20% этилового спирта, выделяя также CO_2 и H_2 .

Пентозаны и гемицеллюлозы разлагаются следующими бактериями: *Bact. flavigena*, *B. coli commune*, а также грибами (*Trichoderma*); лигнин разлагается аскомицетами *Polyporeae* и *Agaricaceae*. Количество усвояемого азота в почве зависит от процессов превращения в ней органического вещества, осуществляемого жизнедеятельностью микроорганизмов.

Встречающееся в больших количествах в девственных лесах Чили „гнилое дерево“ или „Palo podrido“ представляет собою богатую водой, студенистую желтоватую массу, содержащую 20,8% сухого остатка и 84% целлюлозы в сухом веществе (по Kurschner и Hoffer'y), 3,3% пентозанов, и почти лишенную золы (0,26%) и лигнина. Palo podrido образуется при действии на дерево грибка *Mucor chlamydosporus gaeumosis*, способного вызывать также и алкогольное брожение, более сильное, чем дрожжи. Повидимому, грибок живет в симбиозе с бактериями, способствующими востанию его гифов в дерево, при чем он разрушает лигнин и оставляет в неприкосновенности целлюлозу. Таким образом, воззрение Ф. Фишера о микробиологическом происхождении каменного угля из лигнина не имеет общего значения, ибо лигнин не всегда является более реактивным, чем целлюлоза. Если бы удалось культивировать указанный выше грибок, то это открыло бы новый микробиологический путь получения чистой целлюлозы из дерева взамен сульфитной или щелочной варки (P. Krassa)⁵⁾.

Из *Aspergillus oryzae* был получен энзимный препарат „Luizym“, содержащий целлюлазу гемицеллюлозу. Он расщепляет хитин

¹⁾ Comp. rend. Acad. Sciences. **154**, 66 и **155**, 4 (1912); **156**, 1158 (1913).

²⁾ Bul. 74. Bur. of. Soils U. S. Dept. Agr.

³⁾ Comp. rend. Ac. Sc. **197**, 146 (1933).

⁴⁾ Journ. Agr. Sci. **14**, 555 (1924). D. Burk и H. Lineweaver. Journ. Phys. Chem. **38**, 35 (1934) Азотаза из *Acetobacter*.

⁵⁾ Zeit. angew. Chemie. **21**, (1932).

целлюлозу при Р
щепляется полностью
щепляется до глюко
роза, образовавшаяс
растет хитин, имее
хлопковой целлю
биосинтетической и
ной мерцеризирова

5. Био-геология

Процессы разру
дятся различно на ж
растений микробы
разрушают целлю
(R. Faek и W. Соо
пляют часть мет
целлюлоза, точно
ства, разрушается
ные кислоты и ли
стительных остат
стые соединения
альдосахаров с а
жении белков³⁾.

Остатки расти
периодов испыты
разрушения бога
ществ, являющих
гическое обогащ
вается инколунго
колунга (Verkohl
шаться при обык
ности микроорг
декарбоксилиров
кислот, образова

При анаэроб
образуются перв
шенные в светл
тают при послед
при этом образу
бактерий. Гумин
распада и превр
При окислен
и Bergius обн

¹⁾ J. Khonvi
194, 208 (1932); **198**

²⁾ Ber. deut. ch

³⁾ Г. Стадни
органических веще
Г. Стадников.

и целлюлозу при pH 5,2 и ксилан при pH 4. Целлюлоза превращается полностью в целлобиозу, а ксилан и лихенин расщепляется до глюкозы (W. Grassmann и H. Rübenbauer). Целлюлоза, образовавшаяся из уксусной кислоты при действии *Acetobacter xylinum*, имеет рентгеновскую диаграмму тождественную с хлопковой целлюлозой; эта диаграмма при мерцеризации биосинтетической целлюлозы совершенно одинакова с диаграммой мерцеризированной хлопковой целлюлозы и туницина¹⁾.

5. Био-геологические превращения растительных остатков.

Процессы разрушения растений микроорганизмами происходят различно на живых и на отмерших растениях. В мертвом растении микробы, например, *Fomes roseus*, *Zentimas lepideus* разрушают целлюлозу, а в живом растении разрушают лигнин. (R. Faek и W. Coordt)²⁾; от мертвой древесины микробы отщепляют часть метоксилов лигнина. В естественных условиях целлюлоза, точно так же как и белковые и пектиновые вещества, разрушается не нацело. Воска, углеводороды, смолы, жирные кислоты и лигнин накапливаются на месте отложения растительных остатков и являются образователями углей. Азотистые соединения углей получаются из продуктов конденсации альдосахаров с аминокислотами, образовавшимися при разложении белков³⁾.

Остатки растительных организмов в течение геологических периодов испытывают процесс обогащения углеродом, вследствие разрушения богатых кислородом углеводов и гуминовых веществ, являющихся продуктами изменения лигнина. Это геологическое обогащение растительных остатков углеродом называется инколунгом (Inkohlung, заугливание); в отличие от ферколунга (Verkohlung, обугливание); и то и другое может совершаться при обыкновенной температуре под влиянием деятельности микроорганизмов, при чем инколунг характеризуется декарбоксилацией и дегидратированием органических оксикислот, образовавшихся при ферколунге.

При анаэробном разложении клетчатки микроорганизмами образуются первоначально оксиды целлюлозы (Виноградский), окрашенные в светлые цвета. Черный цвет эти продукты приобретают при последующем влиянии актиномицетов и шизомикетов; при этом образуется гумин, трудно подвергающийся действию бактерий. Гуминизация предохраняет органические вещества от распада и превращает их в каустобиолиты (Hutchinson, Clayton).

При окислении гуминового угля, полученного из сахара, Berl и Bergius обнаружили бензолкарбоновые кислоты, фенолы,

¹⁾ J. Khouvine, G. Champetier и R. Sutra. Comp. rend. Ac. Sc. 194, 208 (1932); 198, 1544 (1934).

²⁾ Ber. deut. chem. Ges. 61, 2101 (1928).

³⁾ Г. Стадников. Происхождение углей и нефти. Химия превращения органических веществ в течение геологических периодов. Ленинград, 1931. Г. Стадников. Химия торфа. 1930.

нафталин, метилнафталин и фенантрен. При бергенизации углей образуется конденсированный углеводород пирен, входящий в состав лигнина и гуминовых кислот. Гуминоподобные вещества из асфальтита и парафинов дают при окислении меллитопую кислоту.

Всякое органическое вещество в процессе выветривания и минерализации частично избегает разрушения, преобразуясь в продукты с конденсированным циклическим строением (Орлов).

Из гумусовых углей, бурые угли характеризуются содержанием гуминовых кислот, а каменные угли содержанием гумитов, нерастворимых в щелочах и в органических растворителях (Restkohle, остаточный уголь).

Битумы, или извлечения бензином или спиртобензолом из гумусовых углей, состоят из восков, полимеризованных смол и циклических углеводородов. Продукты перегонки гумусовых углей или первичные дегти богаты фенолами, асфальтенами и смолами.

В пиридиновых экстрактах силезского каменного угля Hofman и Damm нашли гомологи гидрированного нафталина, гидрофлуорены и гидроантрацены.

В первичном дегте некоторых углей содержится до 50% фенолов.

В бурых углях из верхнего миоцена возрастом в 25 миллионов лет, был найден хитин из остатков крыльев колеоптер. Выделено было 60 мг хитозамингидрохлорида, который идентифицирован в виде фенилгидантоина 1-хитозамина (E. Abderhalden и K. Heyns) ¹⁾.

6. Крахмал и его биохимические превращения ²⁾.

Одной из самых распространенных полиоз в растительном мире является крахмал, который подобно целлюлозе представляет собою резервное вещество для питания растения и образуется при конденсации глюкозы или сахарозы (Brown и Morris, Davis), а также быть может возникает за счет органических кислот.

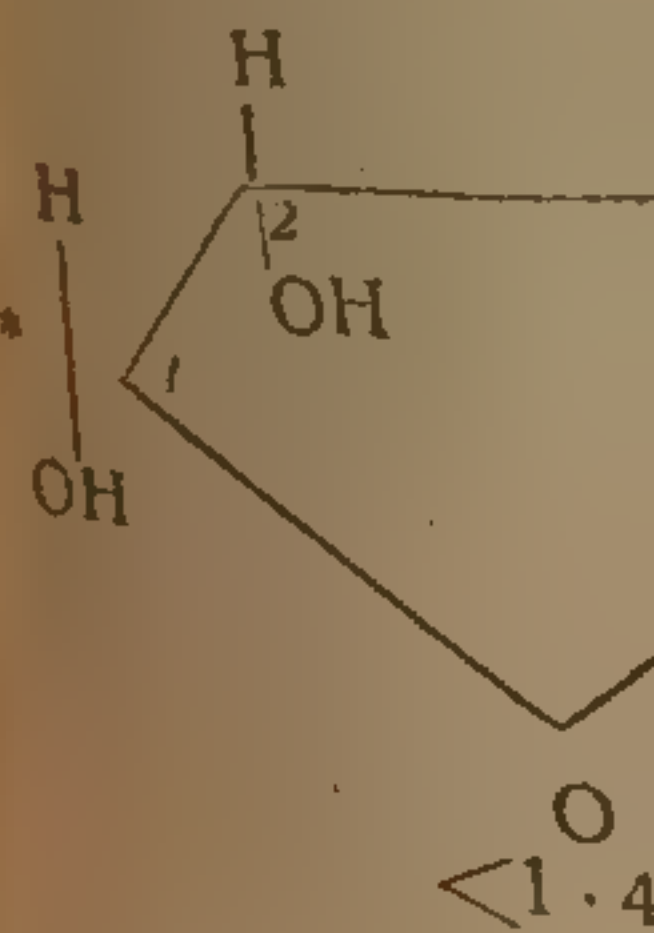
Натуральный крахмал всегда содержит небольшое количество азота (0,5 — 2,0%) и фосфора (0,14 — 0,23% P_2O_5), а также жирные кислоты (0,95%). Он состоит на 15 — 20% из амилопектина и на 80 — 85% из смеси α - и β -амилоз (Maquenne). Наличие в крахмале амилопектина сообщает ему способность образования клейстера при нагревании с водой. При продолжительном стоянии клейстера на холоду он снова превращается в амилозу; этот процесс происходит также энзиматически при действии амилокоагулазы, находящейся в солоде.

При однократном метилировании крахмал присоединяет 32,5% метоксильных групп, при повторной обработке $NaHO$

¹⁾ Blochem. Zeit. 259, 320 (1933).

²⁾ Sam e c. Kolloidchemie der Stärke. Dresden 1927; Walton. A. Comprehensive Survey of Starch Chemistry. 1928; Eynon и Lane. Starch, Its Chemistry-Technologie and Uses Cambridge 1928; München. med. Wochenschr. 78, 1817 (1931).

1.



¹⁾ Ber. deut. c
²⁾ Цифры, по
тидных связей, а

и диметилсульфатом крахмал дает продукт, содержащий 75% метоксидов.

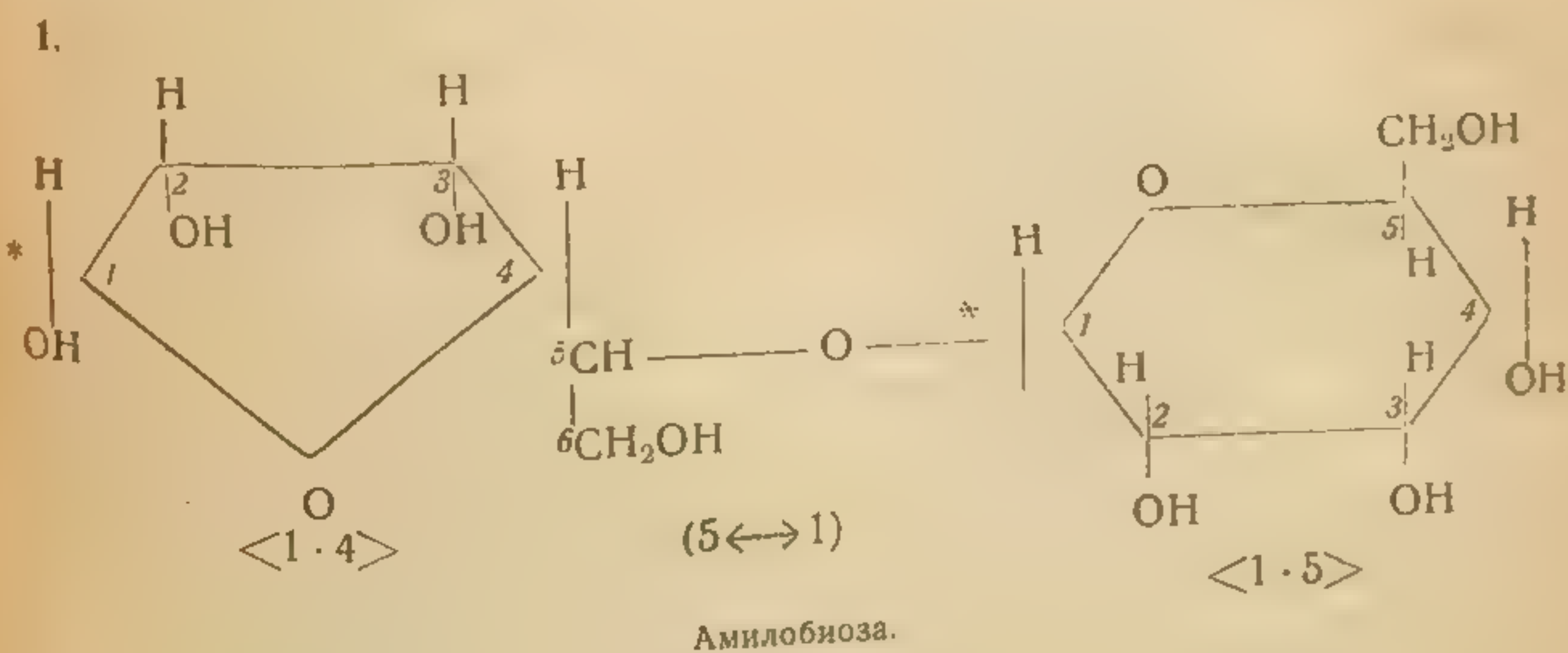
Ацетилованный с уксусным ангидридом и пиридином крахмал дает ацетильное производное, которое способно расщепляться диастазой. При действии уксусной кислоты, насыщенной хлористоводородным газом, крахмал спустя 2 месяца дает ацетилхлормальтозу, а спустя 4 месяца ацетилхлорглюкозу. Бромистый ацетил превращает крахмал в кристаллическую гептаацетилмальтозу.

При сухой перегонке в вакууме крахмал дает левогексозан $[\alpha]_D^{20} = +173^\circ$ (Pictet).

При нагревании крахмала в глицероле при 190° образуется растворимый крахмал Зульковского, показывающий еще характерную окраску с иодом (адсорбционное соединение). Эта реакция исчезает при нагревании крахмала с глицеролом выше $200 - 210^\circ$, при этом образуются гексозаны: гексагексозан, тетрагексозан, тригексозан, дигексозан, α -глюкозан, биозан (декстринозан), превращаемый при действии конц. HCl в дисахарид декстринозу. Тригексозан обнаружен в декстрине из маисовых зародышей. При неводном расщеплении крахмала в автоклаве в присутствии глицерола, бензилового алкоголя, гликоля, фенола или метанола, при алкоголизе крахмала получают гетерозиды (E. Berner и F. Mehenos)¹⁾.

Холодная конц. HCl превращает крахмальную амилозу в амилобиозу, а из амилопектина образуется, так же, как из глюкозана, трисахарид амилотриоза.

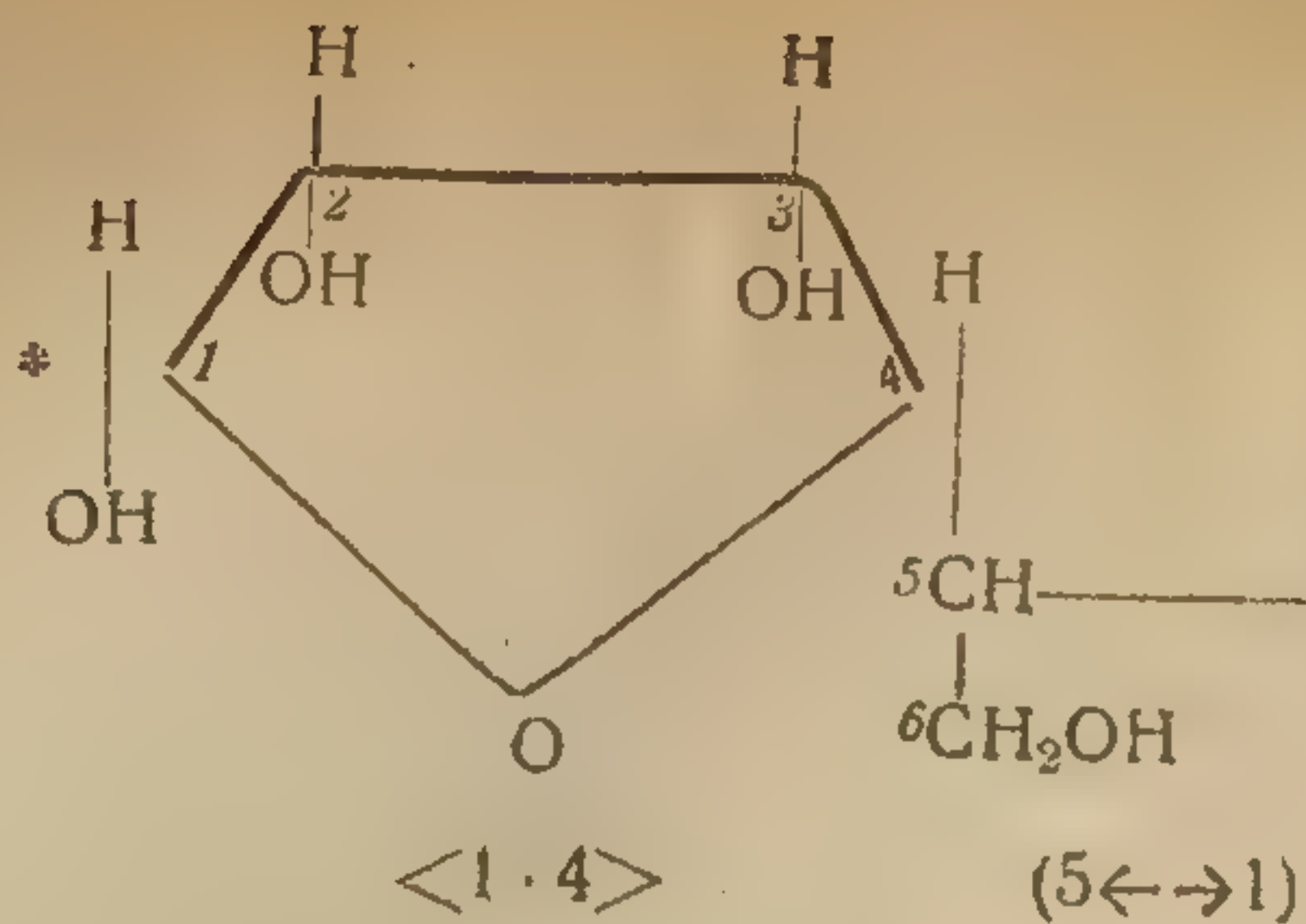
Амилобиоза — это 5- α -глюкозидоглюкоза $\langle 1 \cdot 4 \rangle$, с одной амиленоксидной гетерозидной и с одной бутиленоксидной глюкозной частью²⁾.



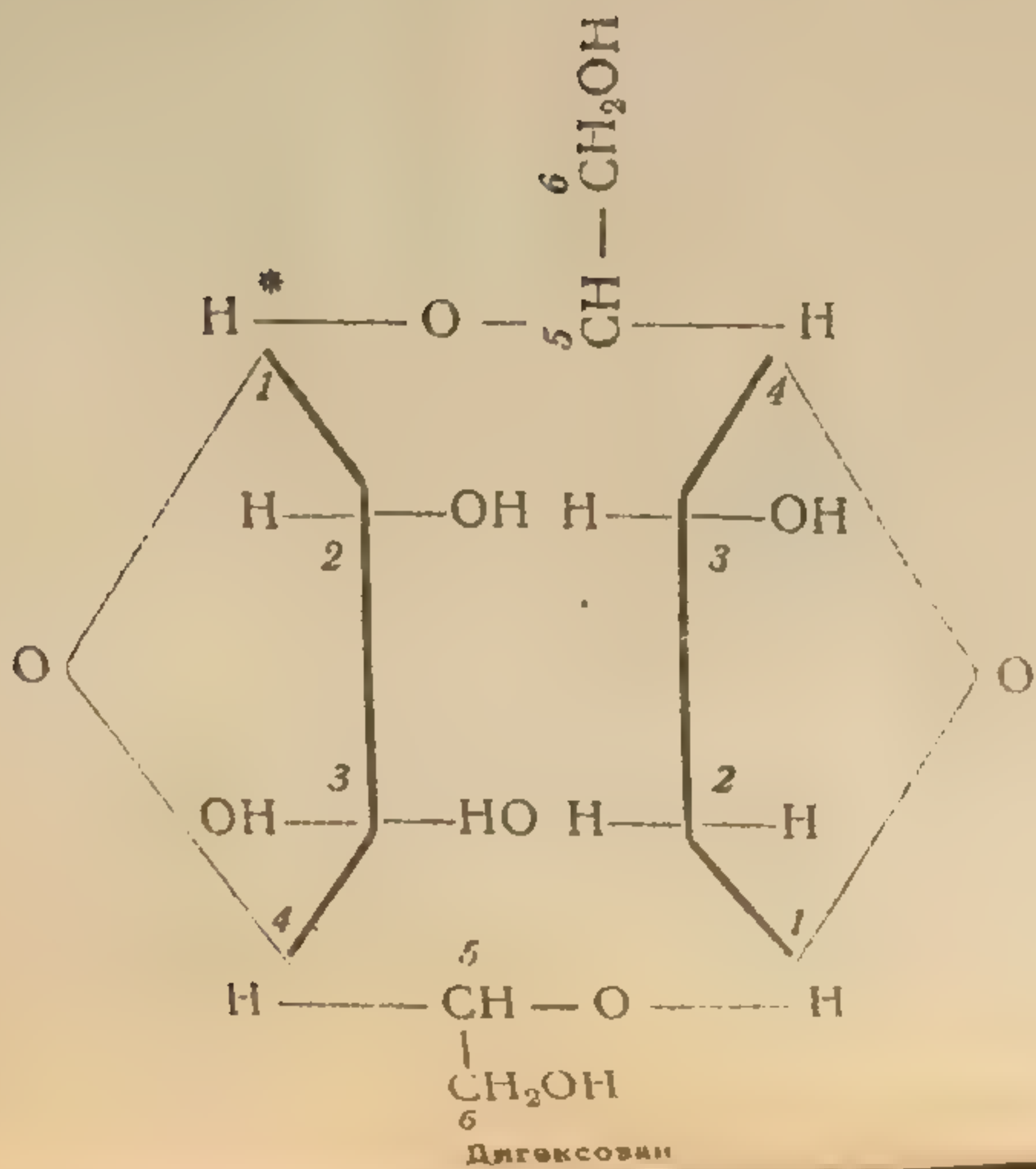
¹⁾ Ber. deut. chem. Ges. 66, 1333 (1933).

²⁾ Цифры, поставленные в угловые скобки $\langle \rangle$, означают положение лактидных связей, а знак \leftrightarrow указывает места связи отдельных сахаридных циклов.

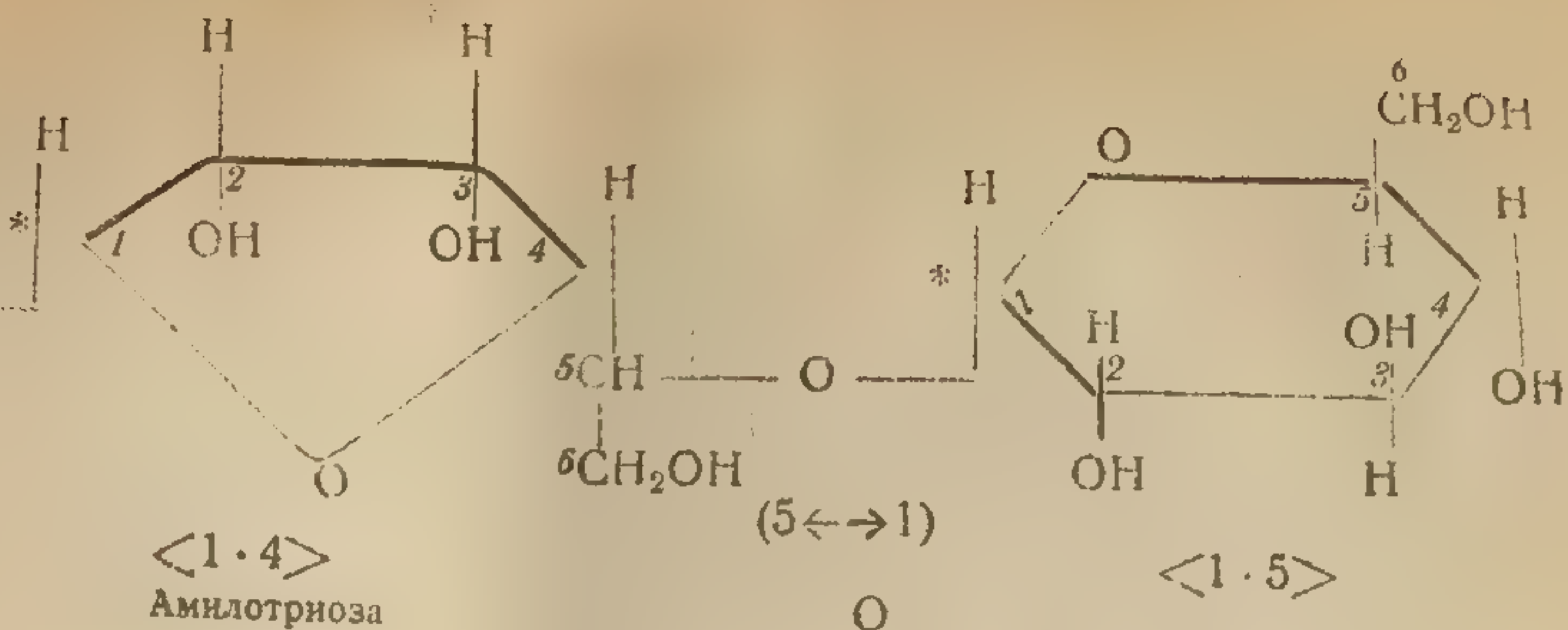
2.



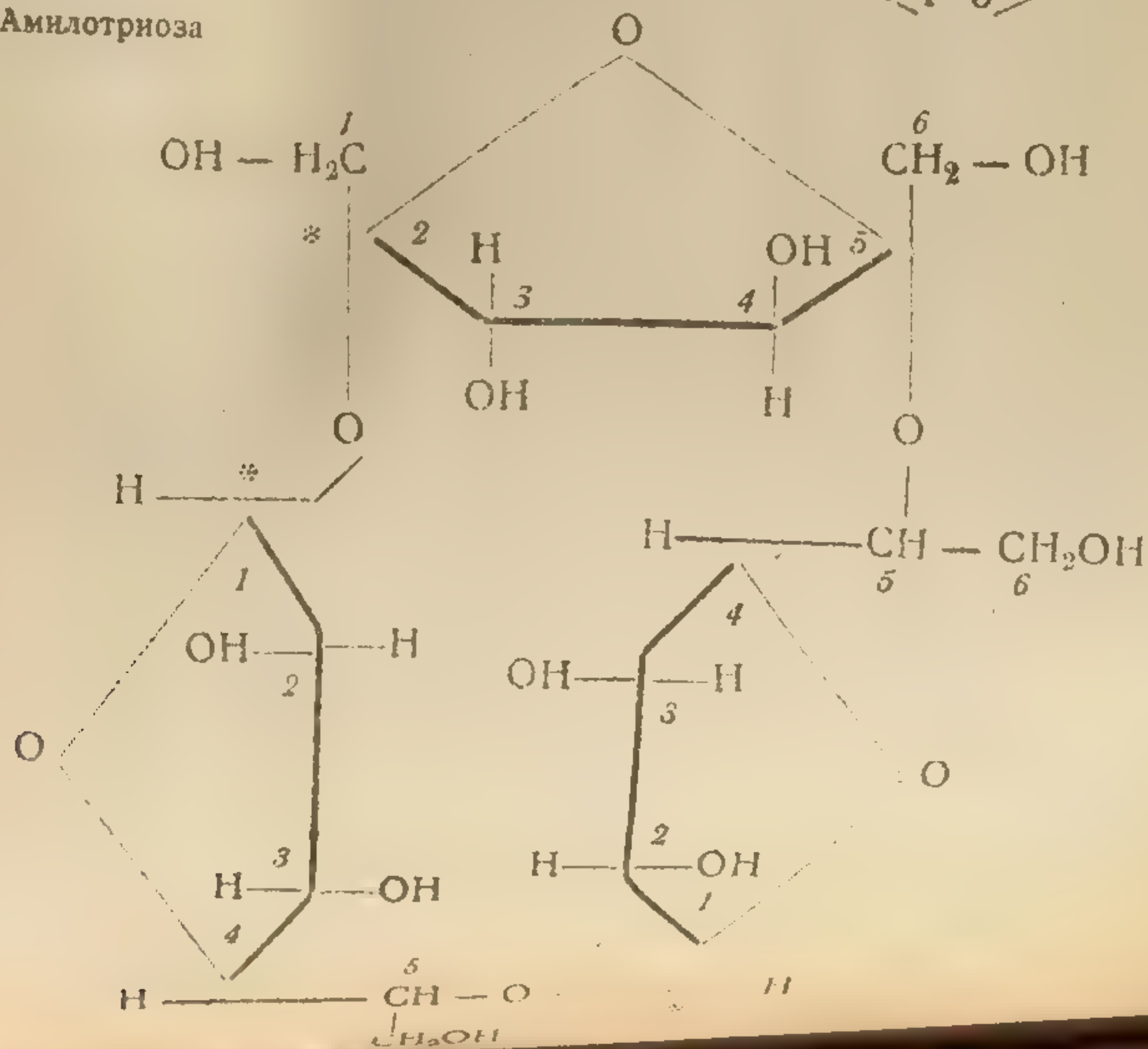
3.



Полиозы.



4.



Резервным сахаром является гликоген, в печени, в мышцах, в крови, в молоке. Гликоген может быть осажден с 60% после осадки. При частичном нагревании, а при полном, характерны метилгликогена, при нагревании, как гликогена, как гликогена. Если нагревать с 0,2% ацетильной, в глюкозе, в

Энзимы, расщепляющие крахмал, широко распространены в природе. Амилаза обнаружена в слюне, в печени, в поджелудочной железе, в грибах, в растениях. Из водных растворов осаждает амилазу глицерин, в крахмале. При посредстве полученных бавлений нефильтрованной Разжиженной особой амилазы

1) Оре
Das Glykogen
2) Chem.

Крахмал¹⁾ гораздо легче расщепляется до конца с соляной кислотой по сравнению с целлюлозой: 2% раствор HCl при нагревании в течение 1½ часов дает 95% глюкозы.

Глюкоген.

Резервным сахаристым материалом в животном организме является глюкоген, аналогичный крахмалу растений. Он находится в печени, в мышцах и других органах теплокровных и холоднокровных. Устрицы содержат до 10% глюкогена, в дрожжах его может встречаться свыше 32%, считая на сухое вещество. Глюкоген отличается чрезвычайной резистентностью по отношению к едким щелочам; многочасовое нагревание его с 60% KNO не вызывает разложения. Дрожжевой глюкоген после осаждения алкоголем имеет фиолетовый оттенок, печеночный — отличается красноватым цветом.

При частичном метилировании был получен диметилглюкоген, а при более полном — продукт, содержащий 37% метоксидов, характерный также для крахмала. При расщеплении триметилглюкогена образуется 2-3-6-триметилглюкоза. Ацетилирование приводит к глюкогентацетату, который после обмыливания переходит в исходный глюкоген. Бромацетоллиз глюкогена, как и при крахмале дает ацетоброммальтозу. Нагревание с глицеролом превращает глюкоген в кристаллический тригексозан. Если ацетат глюкогена в хлороформном растворе нагревать с 0,2% бензолсульфокислотой, то образуется новое ацетильное производное, которое после обмыливания переходит в глюкогезан, отличный от глюкогена.

7. Амилазы.

Энзимы, расщепляющие крахмал и глюкоген, так называемые амилазы, широко распространены в растительном и животном мире. Амилаза солода, накапливающаяся при прорастании зерен ячменя в проростках имеет большое значение при винокурении. Амилаза обнаружена в слюне, в панкреатическом соке, в кишечнике, в различных органах, в крови, в мицелии грибов *Aspergillus oryzae* (такадиастаза), в водорослях и бактериях.

Из водного дрожжевого экстракта сернокислый аммоний осаждает амиласинтеазу и амилазу; последняя может быть отмыта глицеролом. Амиласинтеаза превращает ахродекстрин в крахмал. Амиласинтеаза адсорбируется $Al(OH)_3$ и извлекается в крахмал. Амиласинтеаза адсорбируется при посредстве бикарбоната натрия. Картофель и рис содержат также амиласинтеазу. Водные растворы три- и гексагексозана, полученные из крахмала и не дающие окраски с иодом по прибавлении небольших количеств амиласинтеазы, получают с иодом фиолетовую окраску (Т. Minagawa²⁾).

Разжижение крахмального клейстера вызывается присутствием особой амилофосфатазы, которая не страдает от нагревания,

¹⁾ Oppenheimer. Handbuch Biochemie VI. 310. Jena 1926; Pflüger. Das Glykogen 1905.
²⁾ Chem. Zentralbl. 1933, I, 791.

в отличие от осахаривающего энзима. Дальнейшая ферментация крахмала осуществляется в две стадии: дезинтеграция (раскрупнение) до нередуцирующего комплекса (мальтозы) и расщепление этого последнего на редуцирующие продукты (глюкозу). Употребление амилаз, свободных от мальтазы, не дает теоретического выхода на мальтозу (105%), а лишь не более 75—80% от теории. Это могло бы быть обусловлено торможением (ингибацией) амилолиза под влиянием мальтозы и глюкозы. Но Sjöberg показал, что прибавка мальтозы только замедляет, но не парализует сахарообразования. Феномен неполноты осахаривания нашел себе объяснение в участии особого активатора, так называемого комплемента амилазы, который способствует расщеплению остаточного тела, оказавшегося тригексозаном, и не осахариваемого одною амилазой без участия комплемента. Этот активатор найден в свежих дрожжах, подвергшихся саморазложению под влиянием толуола¹⁾.

Подобно другим энзимам амилазы повсюду находятся в сопровождении своего активатора; комплемент можно выделить из вытяжек ячменного солода посредством диализа. Прибавляя комплемент к амилазе, можно достичь полного превращения крахмала в мальтозу. Активирующее действие дрожжей может быть весьма усилено посредством пепсинового переваривания дрожжей. Пепсинированный дрожжевой автолизат содержит активатор в виде вещества, не утрачивающего своей активности после продолжительного кипячения в водном растворе. Такое же активирующее действие на амилазу показывают белковые вещества после переваривания пепсином, например, казеин, белок куриного яйца и т. п.; еще большее усиление испытывает активатор после переваривания трипсином. Повидимому, активатор амилазы представляет собою какой-то пептид; повидимому, это глутатион.

В строении крахмала находятся на ряду с α -глюкозидными связями, также и β -глюкозидные. Kuhn показал, что амилаза солода освобождает всю мальтозу в β -форме, тогда как такардиастаза и панкреатическая амилаза дает мальтозу в α -форме. Соответствующие энзимы Kuhn назвал α - и β -амилазами, которые, однако, не соответствуют α - и β -глюкозидазам.

В молекуле крахмала нужно допустить существование весьма лабильных кислородных мостов и наличие наиболее легко осуществимых пространственных смещений по отношению к центру асимметрии, что и имеет место при амилолизе; в молекуле крахмала легко совершаются структурнохимические перегруппировки в лабильных глюкозных остатках (H. Pringsheim).

Изменения солодовой амилазы при нагревании указывают на присутствие нескольких энзимов: 1) сахарогенамилазы, идентичной с β -амилазой, и 2) α -декстриногенамилазы, сходной с животными амилазами. Амилобиоза расщепляется только β -амилазой солода и не атакуется α -амилазами поджелудочной железы. Энзимы из *Saccharomycetes Ludwigii* лишены мальтазы, однако, сразу превращают крахмал в глюкозу.

¹⁾ Kuhn. Lieb. Ann. 443, 1 (1925) H. Pringsheim. Die Polysacharide 1931.

Так же действует биолоза (фирмы Kalle), применяемая для расшлихтовки тканей и представляющая собою диастазу из *Bac. mesentericus vulgaris*, или *subtilis* или из семян лупина.

С другой стороны, *Saccharomyces Sakè* при росте на крахмальных растворах образует только амилобиозу, стоящую близко к дигексозану. При амилолизе амилопектина остается тригексозан, тогда как амилоза количественно превращается в мальтозу.

Под влиянием ферментов мышечного сока гликоген превращается в амилотриозу (Lohmann), и при действии амилазы собола из гликогена получается тригексозан. Ди- и тригексозаны превращаются в молочную кислоту при действии изолированного мышечного фермента (Meyerhof).

Продукт дезагрегации гликогена, гликогезан, также способен испытывать гликолиз.

H. Pringsheim высказал воззрение, что мальтоза не является строительным компонентом и молекуле крахмала, и образуется при амилолизе вторично посредством конденсации глюкозных остатков. Neuberg и Liebowitz нашли, что в культурах *Bac. Delbrücki* в присутствии толуола или хлороформа (для угнетения сбраживания и поощрения фосфатазы) гексозадифосфорный эфир отщепляет фосфорную кислоту и дает монофосфорный эфир дисахарида. Этот биосинтез совершается с большой скоростью, что отличает его от реверсионного катализа. В крахмале, в гексозанах и в полиамилозах не существует мальтозных связей, и образование ацетоброммальтозы при действии бромистого ацетила на крахмал является вторичной химической реакцией.

Euler и Nilsson выяснили, что глюкоза, получаемая из гликогена при помощи амилазы, сбраживается скорее, чем нормальная глюкоза α и β . Это находится в зависимости от того, что в крахмале и гликогене нет мальтозных связей; α - и β -глюкозидазы не атакуют этих полиоз. Здесь фигурируют другие энзимы, глюкозидазы $<1.4>$ или биоглюкозидазы, осуществляющие также синтез гликогена из биоглюкоз.

Биоглюкозы, повидимому, возникают под влиянием инсулина. В дрожжах также находится активатор, превращающий глюкозу в биоглюкозу и способствующий синтезу гликогена.

8. Декстрины

Декстрины представляют собою продукты неглубокого гидролитического расщепления (химического или ферментативного) комплексных полиглюцидов (крахмала, гликогена, целлюлозы) и напоминают до некоторой степени продукты неполного гидролиза белковых веществ, так называемые пептоны. Принимая строение крахмала в виде цепи расположенных в длину циклических образований, аналогичных циклополипептидам, мы в процессе гидролиза (декстринизации) имеем, с одной стороны, уменьшение мицеллы крахмала вследствие замыкания в меньшей величины кольца, и с, другой стороны — разрыв ангидакислородных мостов (связей) с освобождением карбонильных групп (H. Pringsheim). Фактически эти процессы, многократно перемежаясь, создают чрезвычайное множество комбинаций и

единичных представителей группы декстринов, что опять таки очень напоминает продукты пептизации белковых веществ.

Среди декстринов можно различить три группы: амилодекстрины (мол. вес 10000), дающие с иодом синее окрашивание, растворимые в 25% спирте, и осаждаемые 40% спиртом; 2) эритродекстрины (мол. вес 7000), окрашиваемые иодом в бурый цвет, растворимые в 55% спирте и осаждаемые 65% спиртом; 3) ахродекстрины (мол. вес 3700), не окрашиваемые иодом и растворимые в 70% спирте.

Под влиянием *Bacillus macerans* на крахмал образуются кристаллические декстрины (Schardinger). Этот бацилл кроме того вызывает ацетоное брожение сахаридов и используется для этой цели технически. Из продуктов брожения крахмала было выделено два вещества; из сгущенного раствора при прибавлении хлороформа, эфира, бензола, толуола, нитробензола, а в особенности от петролейного эфира или трихлорэтилена выпадает кристаллическое тело, так называемый декстрин β ; из фильтрата освобождается спиртом декстрин α . Гликоген точно так же способен сбраживаться до кристаллических декстринов, которые были названы полиамилозами и встречаются в виде ди-три-тетра-и гексаамилоз. Декстрины, по прибавлении иода, кристаллизуются в зеленых иглах, имеющих металлический блеск, а декстрин β дает краснорубые призмы.

Представителями α -ряда являются: α -гексаамилоза — $[(C_6H_{10}O_5)_2]_3$; α -тетраамилоза — $[(C_6H_{10}O_5)_2]_2$; диамилоза — $(C_6H_{10}O_5)_2$; в β -ряду встречаются: β -гексаамилоза — $[(C_6H_{10}O_5)_3]_2$; триамилоза — $(C_6H_{10}O_5)_3$. β -гексаамилоза при хранении с водой переходит в β -гексаамилозу, с другой стороны, β -гексаамилоза при продолжительном нагревании превращается в α -гексаамилозу (H. Pringsheim). Строение полиамилоз еще не выяснено окончательно. С бромистым ацетилом они дают производные мальтозы, но на самом деле мальтоза (4-глюкозидоглюкоза) не находится в виде элемента строения полиамилозы. Наиболее вероятным можно считать: диамилозу за 5-глюкозидо- $\langle 1.4 \rangle$ -4-глюкозид $\langle 1.5 \rangle$; триамилозу за 5-глюкозидо- $\langle 1.4 \rangle$ -5-глюкозидо- $\langle 1.4 \rangle$ -4-глюкозид- $\langle 1.5 \rangle$.

Полиамилозы не способны превращаться в крахмал без наличия света. Они способны сгорать в организме диабетика, не вызывая увеличения сахароотделения или повышения сахарного уровня крови.

9. Пектины и пектиновые ферменты.

Пектины встречаются в мякоти многих плодов в количестве до 30%, в свекловиче даже до 50%. Это — нерастворимые в воде сахаридослизевые вещества, которые при обработке химическими реагентами или горячей водой превращаются в студневые продукты, или так называемый гидратопектин. Пектин из свекловичной резки состоит из двух компонентов, из арабана, растворимого в 70% спирте (его около 30%), и из кальциево-

содержит ли
только посл
1) Chem. Z
Zeit. angew. C
quimico de la
Resumenes. Ser

магниевои соли пектиновой кислоты (Ehrlich)¹⁾. Сама пектиновая кислота распадается на метиловый спирт, уксусную кислоту, арабинозу, галактозу и галактуроновую кислоту. Молекула пектиновой кислоты состоит из 4 молекул галактуроновой кислоты, одной молекулы арабинозы и одной молекулы галактозы. Свекло-арабиногалактодиметокситетрагалактуроновую кислоту. При дигерировании пектиновой кислоты со слабым раствором соляной кислоты на водяной бане выделяется около 40% нерастворимого вещества, которое представляет собою полигалактуроновую кислоту, т. е. высокомолекулярный ангидрид галактуроновой кислоты, обладающий свободными карбоксилатами и замаскированными альдегидными группами, находящимися в ацетальподобной связи с гидроксильными.

Из арабана была получена тетраангидротетраарабиноза. В пеньковом пектине находится вместо арабана другой полисахарид, состоящий из ксилозы, арабинозы, фруктозы и галактозы. Пектиновые вещества сопровождаются пектиновыми ферментами, которые принимают участие при ферментации (мочке) льна, конопля, табака и т. д.

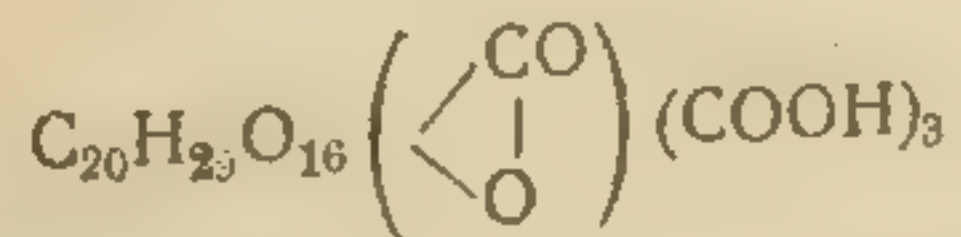
Протопектиназа растворяет пектин средней ламеллы; пектиназа разлагает пектин на редуцирующие сахара; пектаза переводит пектин в нерастворимое состояние (желирование).

В вытяжках из солода наряду с амилазой находится протопектиназа, переводящая нерастворимый пектин в растворимый гидропектин (смесь арабана с Са-Mg-пектинатом); этот же фермент присутствует в такадиастазе из *Aspergillus oryzae*, в ней кроме того имеется арабаназа, которая расщепляет арабан до d-арабинозы, не атакуя вовсе ксилана.

В молодых зеленых листьях и в плодовых соках находится пектаза, отщепляющая метоксилы в виде метилового спирта; антметоксилированная пектиновая кислота дает с солями кальция гели тетрагалактуроновых кислот a, b, и c, отличающихся своим строением.

Пектиновый фермент пектолаза гидролизует комплексную тетра-галактуроновую кислоту до мономолекулярной d-галактуроновой кислоты. Существует два натуральных изомера тетрагалактуроновой кислоты, пектоловая кислота и пектолактоновая кислота. Пектоловая кислота является как бы ядром пектиновых веществ, это моногидратотетраангидротетрагалактуроновая кислота, содержащая 4 непосредственно титруемых карбоксильных групп.

Пектолактоновая кислота или триангидротетрагалактуроновая кислота имеет формулу:



содержит лишь 3 титруемых карбоксильных групп, четвертый титруется только после обмыливания щелочью.

¹⁾ Chem. Zeitung 35, 661; Biochem. Zeitschr. 168, 263 (1926); 169, 13 (1926); Zeit. angew. Chem. 40, 1305 (1927). M. Lopez Gomez. Contribucion al estudio quimico de la alga o acido alginico. Instituto espagnol de oceanografia. Notas y Resumenes. Serie II, numero 74 (1933).

Пектолаза выделена из *Rhizopus nigricans* и *Penicillium glaucum* вместе с арабаназой и пропектиназой (Ehrlich)¹⁾.

В грибах находится пектолаза, способная циклические тетрагалактуроновые кислоты *a* и *c* превращать в редуцирующую ациклическую форму *b* и расщеплять ее, наконец, на 4 молекулы галактуроновой кислоты. *Penicillium Ehrlichii* содержит арабаназу, отщепляющую метоксилы и ацетилы из арабана, и, наконец, арабинозу и галактозу.

В растениях находятся также декарбоксилазы, превращающие тетрагалактуроновую кислоту в тетраарабан. Пектин из *albados* (белый слой апельсиновой корки) расщепляется на 90% пищеварительными ферментами или кишечными бактериями.

Для приготовления пряжи из льна, конопли, джута и т. д. эти прядильные растения должны испытать ферментативную мацерацию, которая имеет целью освободить пучки лубяных волокон от паренхимной ткани, пропитанной пектиновыми веществами, и отделить лубяные пучки от древесинной части стебля, или „костры“, после чего стебель подвергается трепанию и расчесыванию. Мочка льна бывает росая и водяная. В последнем случае он погружается в мочильные ямы. В обоих случаях лен подпадает воздействию микробов, анаэробных маслянокислых бактерий и бактерии Фрибеса *Granulobacter pectinovorum*. Эти бактерии сбрасывают пектиновые вещества в присутствии аммонийных солей²⁾.

Разложение пектиновых веществ вызывают также и аэробные виды — *Bac. subtilis*, *Bac. mesentericus vulgaris*, *Bac. asterosporus*, *Acrobacter pectinivora*, дрожжи и плесени.

Пектиновые вещества находят себе широкое применение при изготовлении кондитерских изделий, наряду с агаром из морских водорослей.

10. Биодинамические превращения глюкозы.

Превращения, испытываемые сахарами под влиянием тканевых и микробных энзимов и нередко сопровождаемые выделением газообразных продуктов (CO_2 , CH_4 , H_2) и называемые брожениями, лучше всего обозначать как ферментации глюкоидов, ибо газообразование (брожение), и также разложение глюкоида не всегда сопровождают ферментацию.

По типу преобразований глюкоида (глюкозы) можно различать следующие ферментации:

1. **Гексоловые ферментации**, когда энзиматическое преобразование гексозы не приводит к уменьшению числа углеродов; это имеет место при превращении глюкозы в глюконовую кислоту (глюконовая ферментация), при превращении ее в глюкуроновую кислоту (глюкуроновая ферментация), при превращении глюкозы в маннит (маннитовая ферментация).

2. **Пентоловые ферментации** наблюдаются при превращении глюкозы в продукты, содержащие пять атомов углерода, например, при превращении глюкозы в пентозу, или глюкозы в валериановую кислоту (под влиянием энзимов глистов).

¹⁾ Biochem. Zeit. 250, 525 (1932).

²⁾ В. Омелянский. Основы микробиологии.

3. Триоловые
страненный тип
инового альде
щения триолово
лены, в значитель
распада или уч
глюкозу (оксид
4. Синтоловые

глюкозы или ее
исходит не уме
увеличение, не
например, виско
глюкозы в цел
гатные конденса
комплексов (ма

При действи
а также мальто

Из водного
и собаки при
глюкоза-дег
вой синьки в ка
глюкозы в глю
пребывания ун
даза; мальтоза
чем глюкоза
действие зима

Bacterium х
лоты, а глю
(маннит) в d-с
пытывает возд

3. **Триоловые ферментации** представляют наиболее распространенный тип расщепления глюкозы, на две частицы глицеринового альдегида или метилглиоксаля. Дальнейшие превращения триолового комплекса являются вторичными и обусловлены, в значительной мере, химической инерцией первоначального распада или участием энзимов, непосредственно не атакующих глюкозу (оксидоредуказы, зимазы).

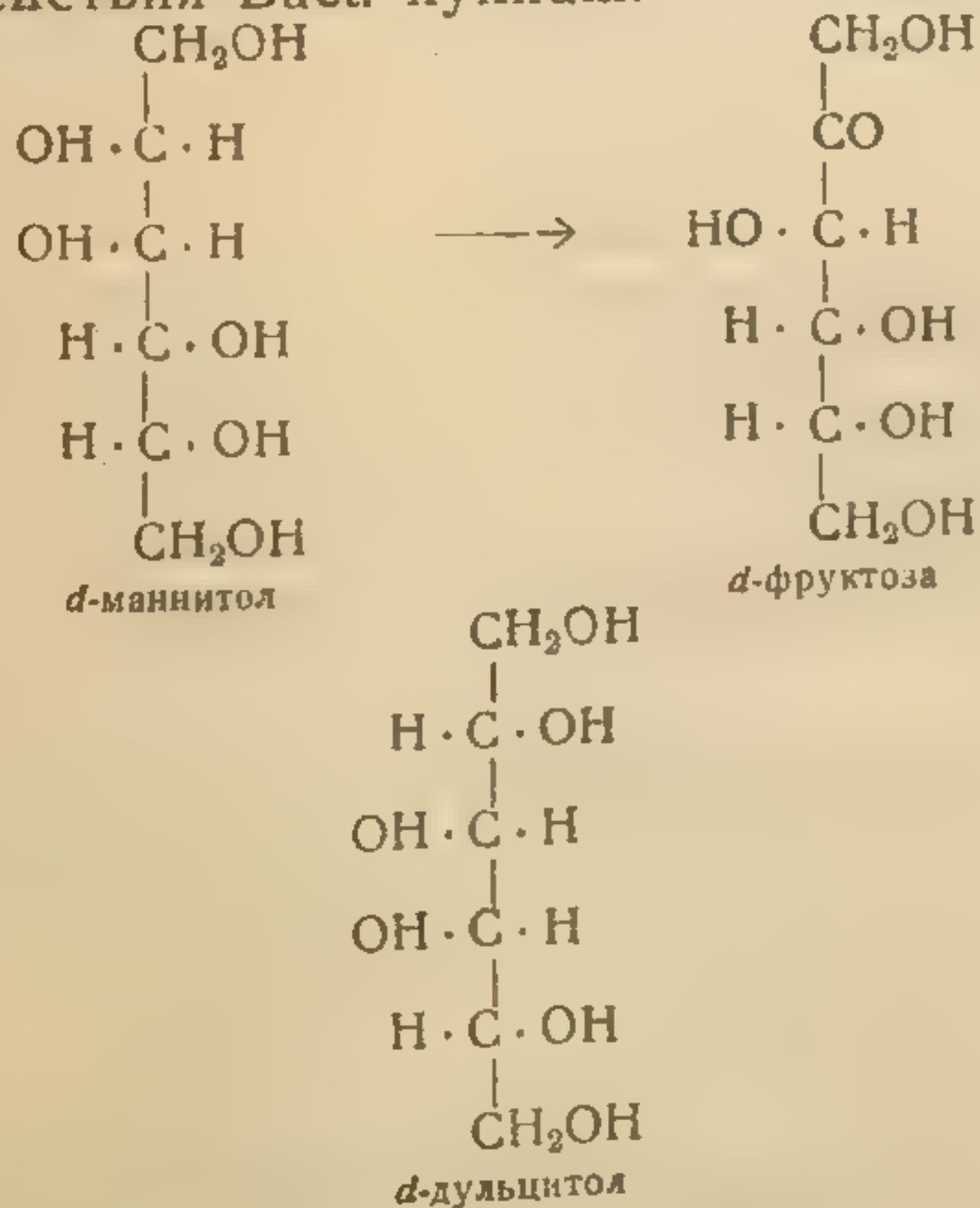
4. **Синтоловые ферментации.** Это такие формы превращения глюкозы или ее энзимолизатных продуктов, при которых происходит не уменьшение числа первоначальных углеродов, а их увеличение, не распад, а синтетическое преобразование. Таковы, например, вязкое, слизевое брожение сахарозы, превращение глюкозы в целлюлозу или альдольные уплотнения и карболигидные конденсации, ведущие к возникновению тетроловых комплексов (маслянокислое брожение, фумаровое и т. п.).

11. Гексоловые ферментации.

При действии глюкозооксидазы из *Aspergillus niger* глюкоза и также мальтоза и сахароза окисляются в глюконовую кислоту.

Из водного экстракта ацетоновой печени быка, овец, кошки и собаки при насыщении сернокислым аммонием выделен энзим глюкоза-дегидрогеназа, который в присутствии метиленовой синьки в качестве акцептора водорода причиняет окисление глюкозы в глюконовую кислоту¹⁾. При 70° в течение 30 минут пребывания уничтожается сахараза, но не страдает глюкозооксидаза; мальтозооксидаза является еще более термостабильной, чем глюкозооксидаза. Моноиодоуксусная кислота уничтожает действие зимазы, не трогает глюкозооксидазы (Neuberg и Collatz).

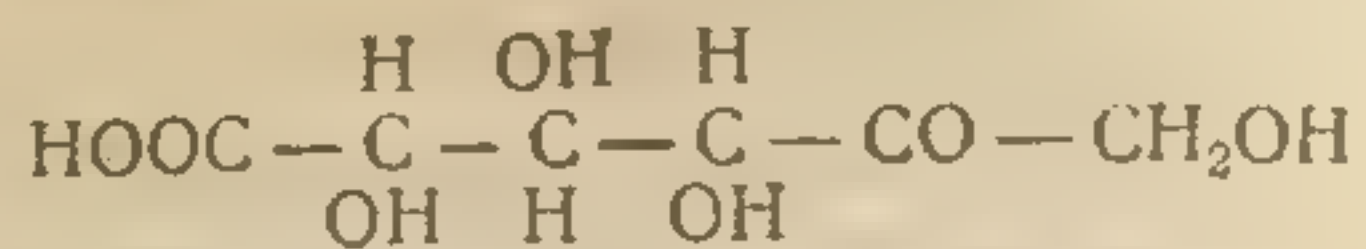
Bacterium xylinum окисляет альдозы в монокарбоновые кислоты, а глюцидные спирты и кетозы: например, маннитол (маннит) в *d*-фруктозу; *d*-дульцитол (*d*-дульцит) однако не испытывает воздействия *Bact. xylinum*.



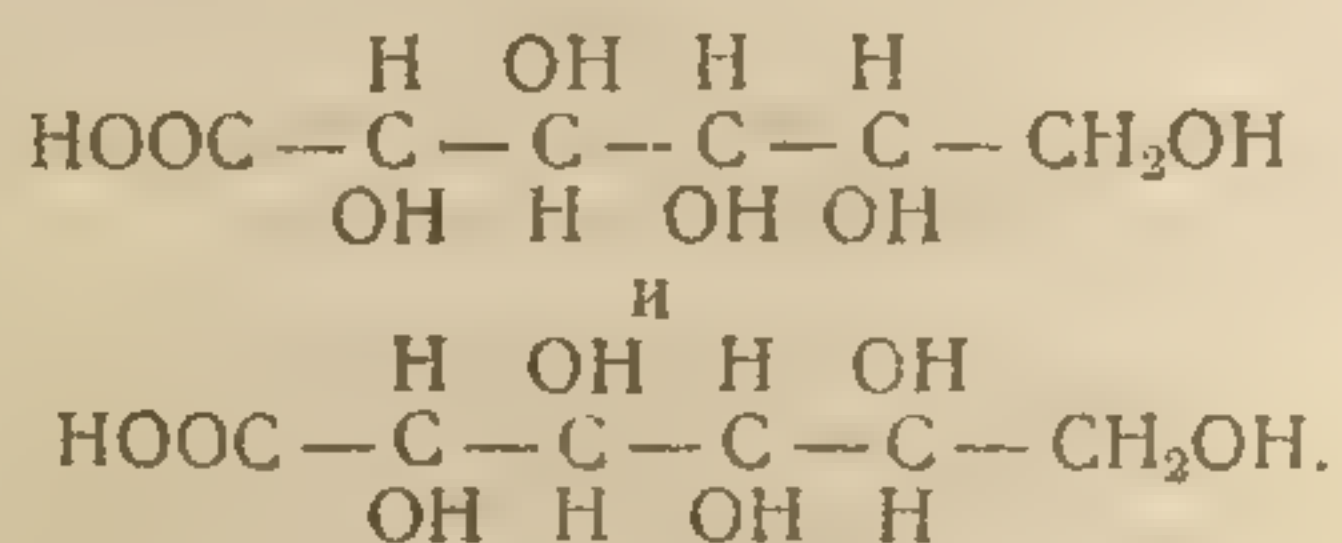
¹⁾ D. Harrison. Biochem. Journ. 25, 1016 (1931).

Маннитол образуется при действии *Aspergillus albus* на гексоз и пентоз (глюкозы, маннозы, галактозы, ксилозы, арабинозы), но не из фруктозы (F. Coque и Raistrick¹⁾).

Bac. asiaticus mobilis из глюкозы дает 30% бутиленгликоля. Сорбозная бактерия окисляет глюкозу до оксоглюконовой кислоты



После редукции она дает две изомерных альдоновых кислоты



Глюконовая кислота.

При вегетации *Aspergillus niger* на среде Роллена, содержащей сахарозу, наряду с лимонной кислотой образуются щавелевая и глюконовая кислоты. Выходы глюконовой кислоты становятся доминирующими, если уменьшить концентрацию солей и азотистых веществ в 25 раз (Maillard).

Если вместо метода бессменного раствора применить метод сменных растворов и промывку грибка, то можно достичь превращения 100% сахарозы в глюконовую кислоту (вместо 114% теоретических) в течение нескольких суток (С. Костычев).

Если гриб *Aspergillus niger* поставить в неблагоприятные условия минерального питания, то он производит ослабленную пленку и превращает сахарозу в глюконовую кислоту, вместо нормального превращения ее в лимонную и щавелевую кислоты.

Питательная среда наиболее благоприятная для глюконового брожения состоит из сахарозы (200 г), NH_4NO_3 (120 мг), CaHPO_4 (40 мг), MgSO_4 (40 мг), FeSO_4 (2 мг), ZnSO_4 (8 мг) в 1 л воды. Брожение ведется в присутствии мела и дает выходы редуцирующих веществ, определяемых по способу Бертрана, свыше 162% от теории вместо 114,6%, тогда как содержание глюконовой кислоты, определяемое непосредственно, равно лишь 50%. Повидимому, при глюконовом брожении образуются какие-то неизвестные еще редуцирующие вещества (Е. Кардо-Сысоева²⁾). Глюконовая кислота получена при сбраживании d-глюкозы с *Penicillium crustaceum* Fries (A. Angeletti) на чайном настое с японским грибом комбуха (*Bacterium gluconicum*) при действии уксусно-кислотных бактерий на глюкозу.

¹⁾ Biochem. Journ. 25, 1513 (1931).

²⁾ Biochem. Zeit. 256, 337 (1933). Труды Ленинградского Научно-Исследовательского Института Пищевой Промышленности.

Глюконовая кислота, гриппа и глюконата кальция. Кальций в крови в ионизированном белком (40%); Kythy). Причиной фунгических количеств в коллоидных частиц

12. Взаимоотношения

Температурный оптимум для роста *Aspergillus niger* 25°, тогда как представители других грибов в глюкозу, а *Aspergillus niger* в зависимости от условий специфических биологических процессов глюконовая ферментация, лимоннокислотный синтез из глюкозы, димому, через промежуточные продукты сопровождается полным ростом глюконовой кислоты, пленкообразование, роста грибка, глюконовой кислоты, действия на лимонную кислоту. При лимонной затем превращается в *Aspergillus* гликолевую, янтарную, фумаровую и т.д. (Hauer⁴⁾).

Плесневые грибы способны, в

¹⁾ Biochem. Journ. 25, 1513 (1931).
Meu и H. Takahashi.
Biochem. Zeit. 256, 337 (1933).
²⁾ Klin. Wochenschr. 1933, 10, 1000.
³⁾ Zentralblatt für Bakteriologie.
⁴⁾ Chem. Zentr.

Глюконовая кислота имеет применение для лечения туберкулеза, гриппа и других болезней в виде инъекций растворов глюконата кальция в мышцу или под кожу ¹⁾, вместо внутреннего введения раствора хлористого кальция (Meu).

Кальций в кровяной сыворотке существует в трех формах: 1) в ионизированном состоянии (10–20%); 2) в связанном виде с белком (40%); 3) в виде комплексной соли (30–50%) (Bang и Kythy).

Причиной функциональных расстройств после введения больших количеств кальция является скопление комплексных коллоидных частиц кальция (Klinke) ²⁾.

12. Взаимоотношения между лимонной, глюконовой и другими ферментациями.

Температурный оптимум для глюконового брожения равен 25°, тогда как для лимоннокислотного 34°. Большой интерес представляют два момента: 1) превращение грибом фруктозы в глюкозу, а затем в глюконовую кислоту; 2) способность *Aspergillus niger* вызывать разного рода ферментации, в зависимости от условий минерального и азотистого питания, причем специфичность ферментации не зависит от специфических биологических особенностей (потенций) штамма; 3) тогда как глюконовая ферментация является процессом неглубокого окисления, лимоннокислотная ферментация есть продукт вторичного синтеза из продуктов предварительного распада глюкозы, повидимому, через метилглиоксаль; 4) лимоннокислотная ферментация сопровождается усиленным ростом массы грибка, и этот усиленный рост должен быть стимулирован солями цинка, а при глюконовой ферментации имеет место лишь весьма слабое пленкообразование; глюкоза не может быть использована для роста грибка, ибо она превращается в неусвояемую им форму глюконовой кислоты. Вас. Hosigaki rosea из саке дает выход глюконовой кислоты из глюкозы в 98,6% ³⁾. Вас. ruosuanens при действии на лимонную кислоту образует яблочную и янтарную кислоты. При лимонном брожении образуется также ацетон, который затем превращается в молочную или в пропионовую кислоты.

Aspergillus niger способен вырабатывать различные кислоты: гликолевую и глиоксильную из уксуснокислых солей; щавелевую, янтарную, лимонную из сахарозы и из этилового спирта, фумаровую и яблочную кислоты из аконитовой кислоты (K. Bernhauer ⁴⁾).

Плесневой грибок *Aspergillus itaconicus* (японский Umesu) способен, в зависимости от рН либо редуцировать сахар в

¹⁾ Blochem. Zeit. 205, 297 (1929).

Meu и Herrick. Ind. Eng. Chem. 21, 12, 1198 (1929).

Takahashi и Toshinobu Asai. Zentrbl. Bakt. II 87, 385 (1933).

Blochem. Zeit. 230, H. 4–6 (1931).

²⁾ Klin. Wochenschr. 1927, 791.

³⁾ Zentralbl. Bakt. II, 82, 390 (1930).

⁴⁾ Blochem. Zeit. 253, 11, 16, 25, 30, 37, (1932).

маннитол, либо окислять сахар в итаконную кислоту. Так как грибок растет за счет лимонной кислоты, то итаконная кислота происходит из аконитовой, образующейся из лимонной кислоты (Kinoshita).

Лимонная кислота.

Лимонная кислота является, повидимому, одним из неизбежных побочных продуктов углеводного метаболизма¹⁾ и поэтому встречается повсюду в растениях и животных, обычно в весьма малых количествах, но иногда накапливается до многих процентов, вследствие какого-то отклонения от нормального течения процессов биодинамического преобразования сахаров.

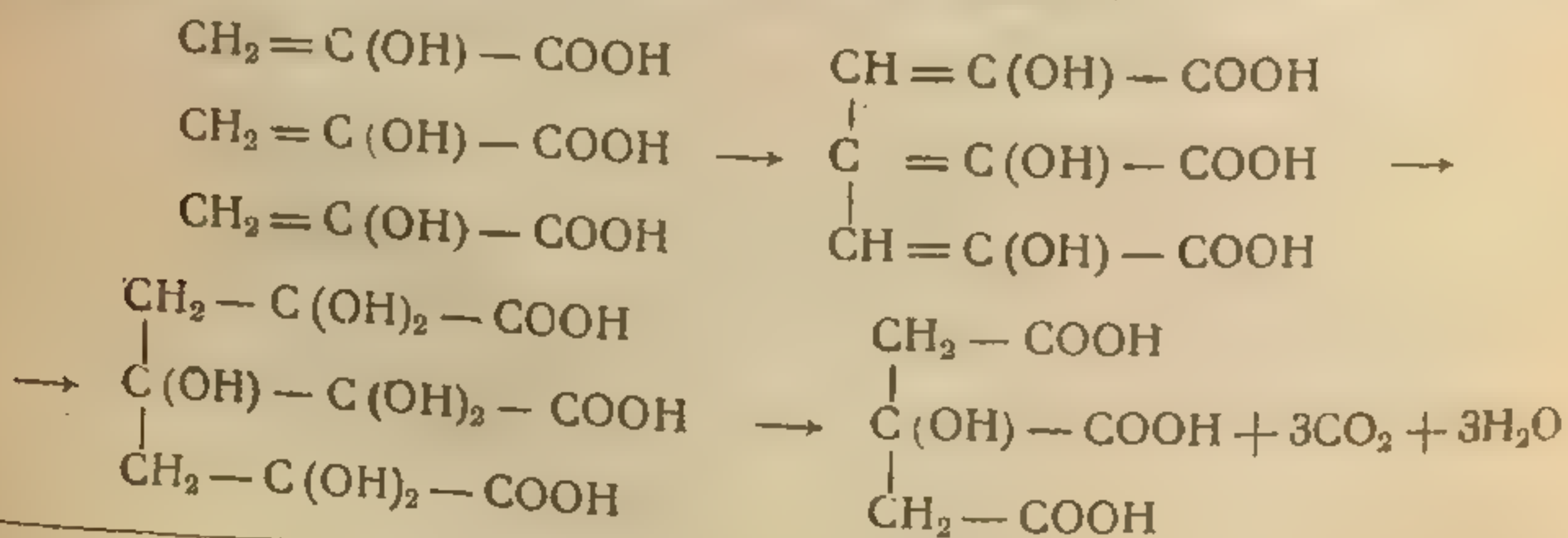
Почка кролика сецернирует от 2 до 3,5 мг лимонной кислоты в сутки; при зеленом корме количество лимонной кислоты нарастает до 50 мг в сутки. Инъекция цитратов, однако, не вызывает увеличения лимонной кислоты, отделяемой почкой (H. Langecker)²⁾.

Согласно W. Roothly и M. Adams³⁾ человек выделяет с мочей 0,5 г лимонной кислоты в сутки; после введения в кишечник раствора двууглекислой соды происходит увеличение выделения до 2 г в сутки; а введение соляной кислоты напротив снижает выделение лимонной кислоты с мочей. В околоплодной жидкости обнаружена лимонная кислота в количестве 0,05%; она является продуктом секреции эпителия амниона (Genel).

В листьях табака (махорки) А. Шмук нашел содержание лимонной кислоты до 8 и даже до 11%, тогда как в соке лимоннов ее содержание не превышает 6%. Лимонная кислота добывается из махорочных отходов никотинового производства.

Из одной тонны махорки можно получить 50—60 кг лимонной кислоты, 30 кг яблочной кислоты, 40—50 кг никотина и 600 кг курительного табака, сохраняющего смолы и ароматические вещества⁴⁾.

Лимонная кислота, образующаяся при ферментации глюкозы при участии плесневых грибов (*Citromyces glaber*, *Aspergillus niger* и др.) возникает, повидимому, из триоловых комплексов, каковым и является пирувиновая кислота:



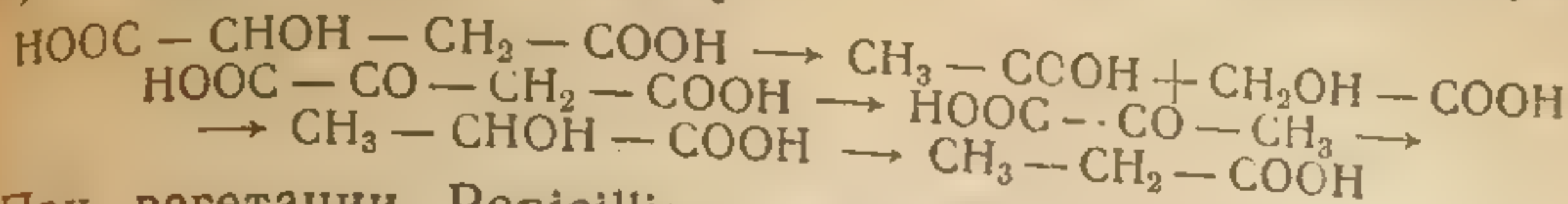
¹⁾ O. Fürth, H. Minnibeck и E. Edei. Biochem. Zeit. 269, 379 (1934).

²⁾ Zeit. physiol. Chem. 171, 144 (1933); C. Gemmil. Skand. Arch. Physiol. 67, 201 (1934); A. Lenner. Там же, 68, 221 (1934).

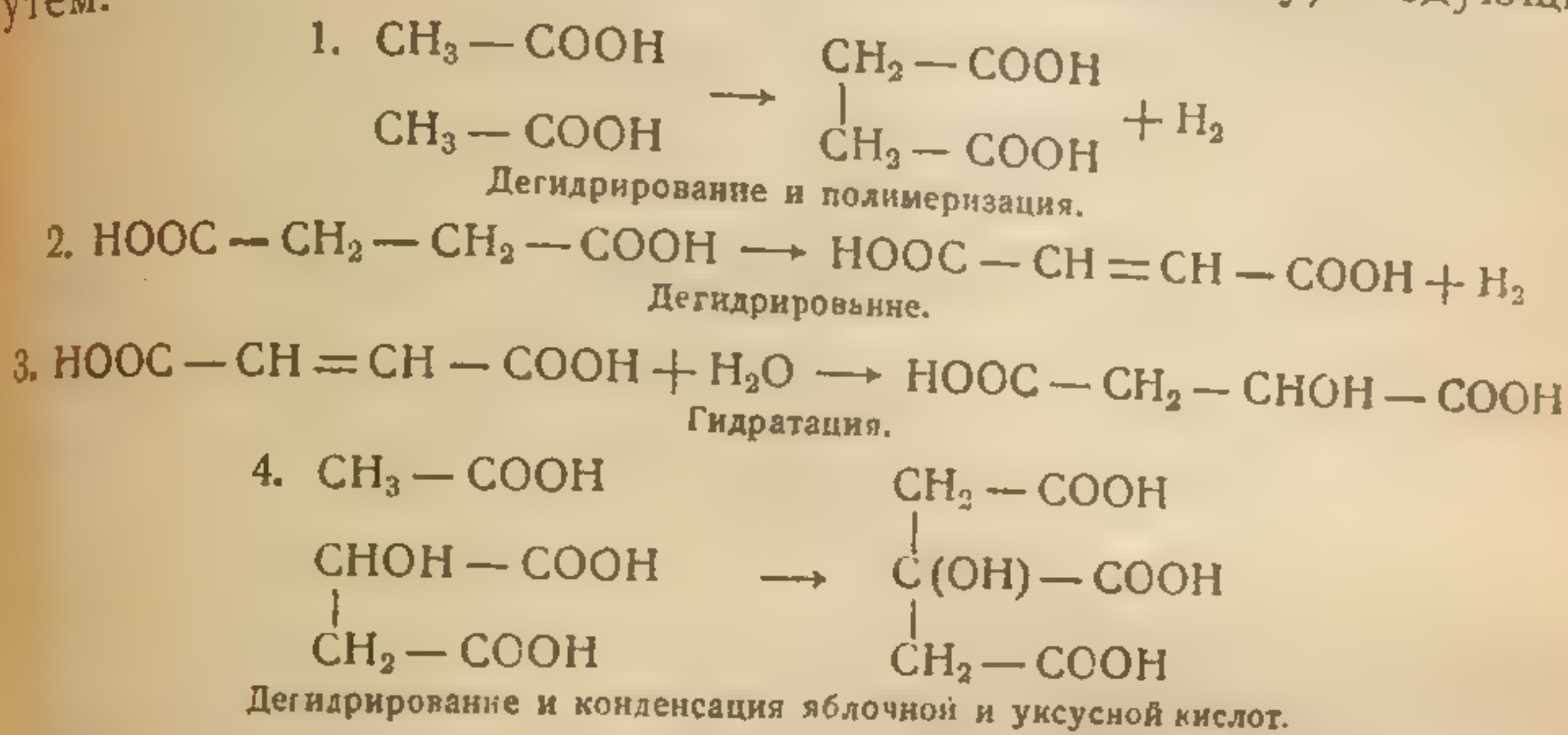
³⁾ Am. Journ. Physiol. 107, 471 (1934).

⁴⁾ Краснодарский Институт табачной промышленности.

Вас. руосуанеус, вегетируя на цитрате аммония, дает яблочную и янтарную кислоты, а также пирувиновую, молочную и пропионовую кислоты, разлагая лимонную кислоту на яблочную, уксусную, молочную и пропионовую:



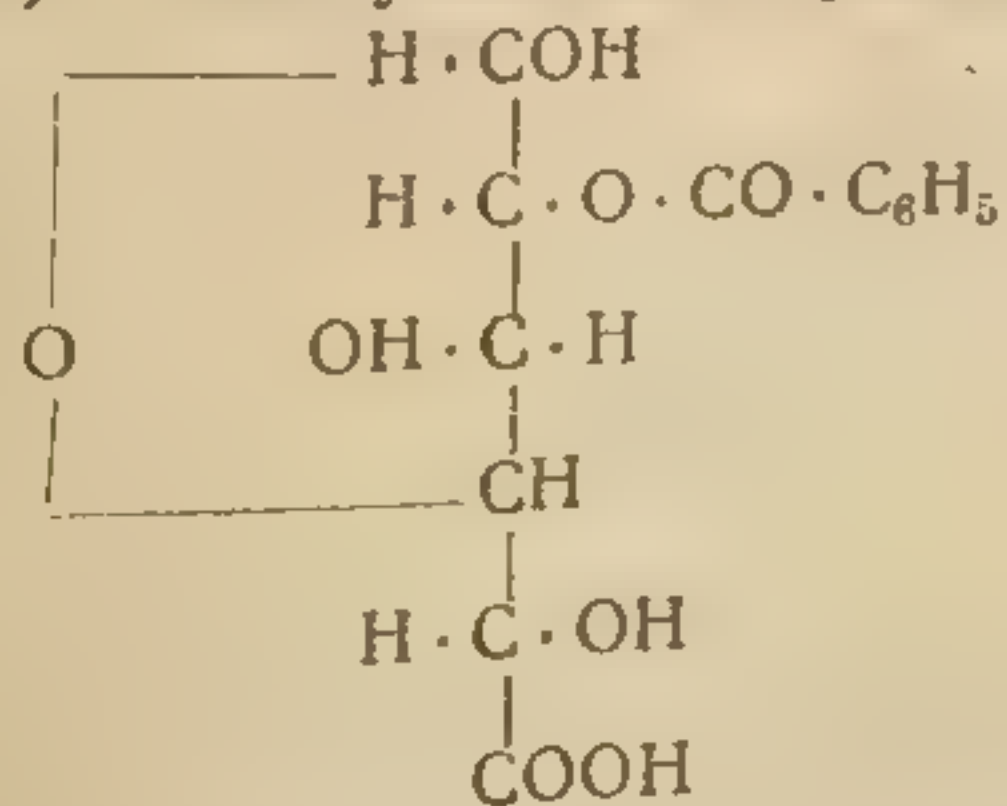
При вегетации *Penicillium* на растворе уксусной кислоты образуется лимонная кислота (Хрящ и Тюков)¹⁾; этот синтоловый ферментативный процесс совершается, повидимому, следующим путем:



Лимонная кислота при инъекции кролику в количестве 2 или 5 кг на 1 кг веса нацело усваивается. При введении цитрата натрия в кровь флоридзинированной собаки наблюдается полное превращение лимонной кислоты в глюкозу (Greenwald).

13. Глюкуроновая кислота.

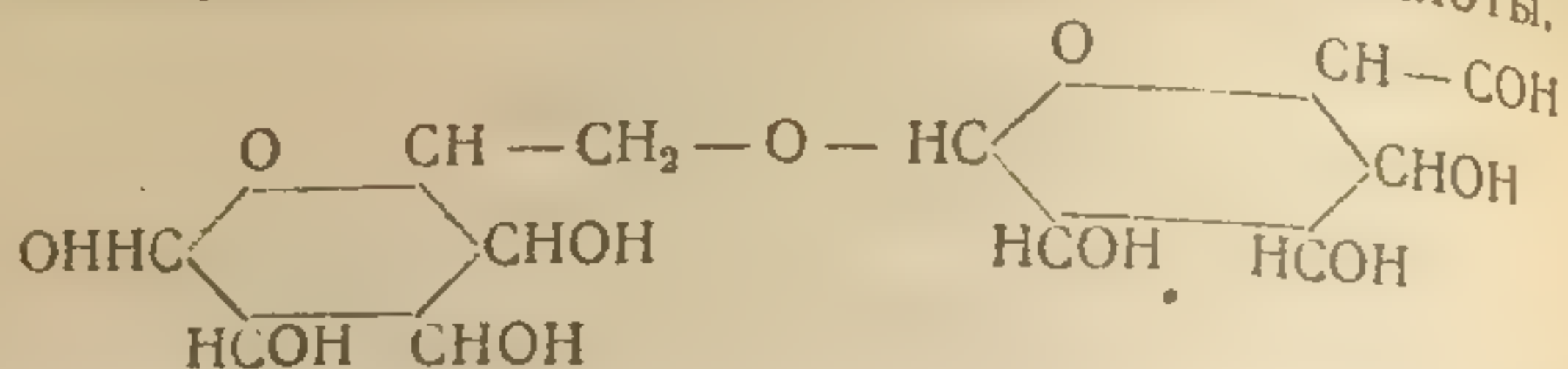
При скармливании кролику бензойнокислого натра, часть бензойной кислоты элиминирована из организма в виде гиппуровой кислоты, а другая часть в виде бензилглюкуроновой кислоты (Griffith). У собак бензойная кислота выделяется исключительно в виде β -d-монобензоата- β -d-глюкуроновой кислоты, при чем глюкуроновая и бензойная кислоты связаны между собою не глюкозидно, а следующим образом:



В тканях происходит ферментация глюкозы с образованием глюкуроновой кислоты.

¹⁾ Biochem. Zeitschr. 229, 343 (1930); A. Frey, Zeit. angew. Chem. 44, 16 (1931).

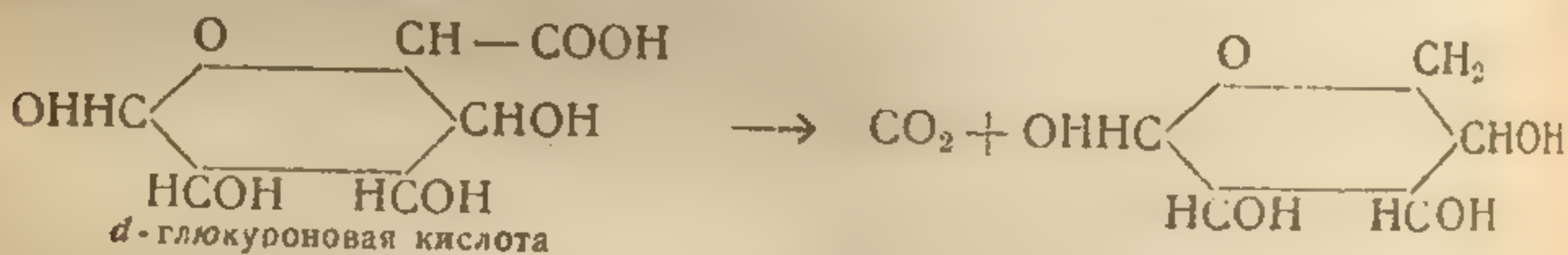
В культурах пневмококка содержится растворимый специфический полисахарид ($C_{30}H_{44}O_{26}$) х, дающий преципитат с антисывороткой; это вещество включает в себе альдобиноновую кислоту, состоящую из глюкозы и глюкуроновой кислоты.



Меласса или гексоза после обработки слабым раствором едкого натра и сбраживания дрожжами, дает так называемую глютозу (Lobry de Bruyn, Abderhalden, van Ekenstein); Nef приписывает ей строение озона: $\text{ОНСН}_2\text{—CO—CO—СН}_2\text{—СНОН—СН}_2\text{ОН}$.

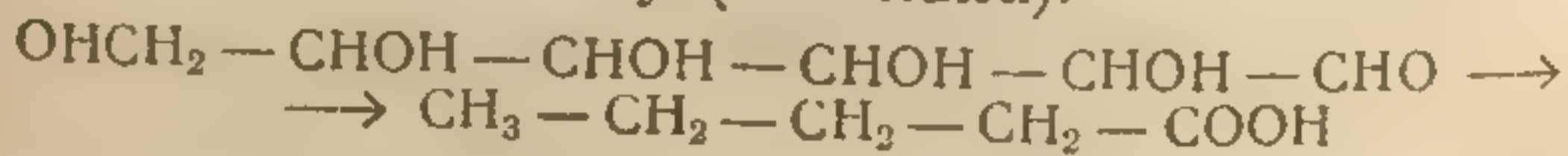
14. Пентоловые ферментации.

d-глюкуроновая кислота под влиянием некоторых бактерий, а также под влиянием солнечного света отщепляет CO_2 и переходит в *d*-ксилозу:



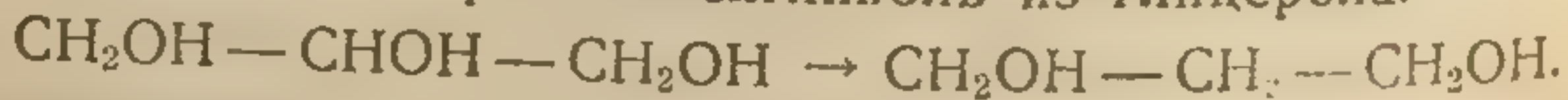
d-галактуроновая кислота переходит в *l*-арабинозу.

Глюкоза, под влиянием энзима из глистов, превращается в норвалериановую кислоту (Weinland):



15. Биологические превращения глицерала.

Известно до 15 бактериальных форм из род *Citrobacter*, способных образовывать триметиленгликоль из глицерола:



Цитробактеры кроме триметилен-гликоля образуют молочную кислоту, уксусную и муравьиную кислоты, CO_2 , водород, этиловый алкоголь и янтарную кислоту; но они не способны производить из глицерола 2-3-бутилен-гликоль, ацетонин и ацетон.

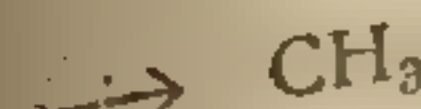
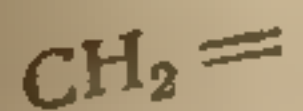
Bac. Freundii, изолированная из кала лошадей, коров, овец и мышей, способна превращать до 30% глицерола в триметиленгликоль.

Глицерол может испытывать акриловое брожение, имеющее место при прогорькании виноградных вин, когда образуется до 180 мг/л акриловой кислоты.

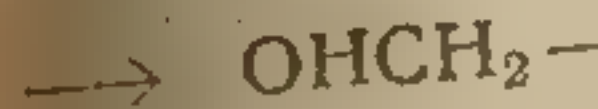
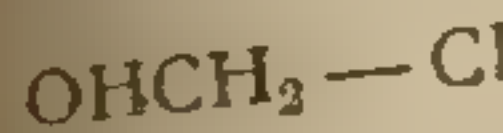
Глицериновый альдегид или глицераль при ферментации превращается (десмолизируется) в метилглиоксаль, а метил-

¹⁾ W. Colthof. Biochem. Zeitschr. 243. 191. 1931.

глиоксаль посре-
или дисмутации,
 $\text{ОНСН}_2\text{—}$
Глицер

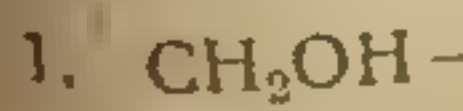


Происхожде
альдегида поня



16. Ме

Деградации
дующие стадии
фосфата на 2
метилглиокса.
водорода; 3)
и CO_2 ; 4) вос-
нием этилово
родом с обра-
ацетальдегид
Диоксиац
сначала эсте
Глицеринов
нием CO_2 ,
дующий (А.



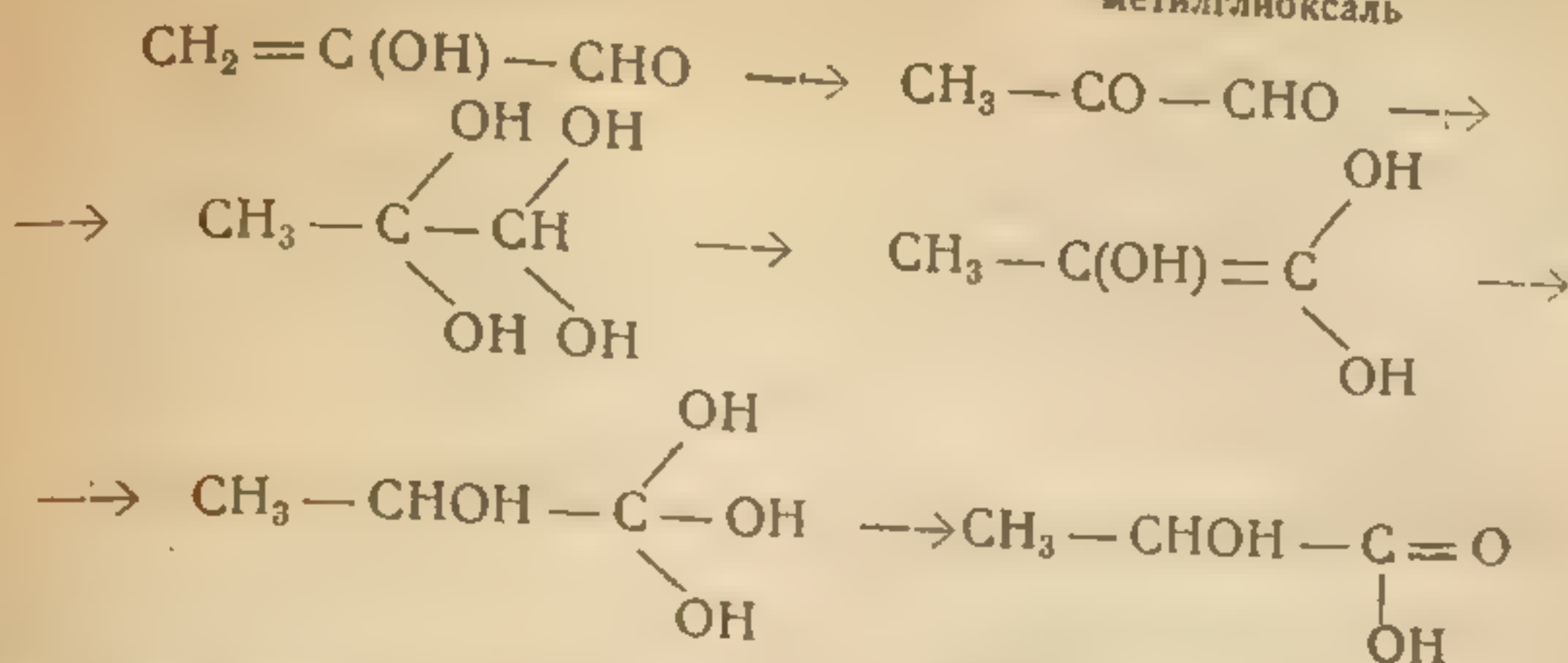
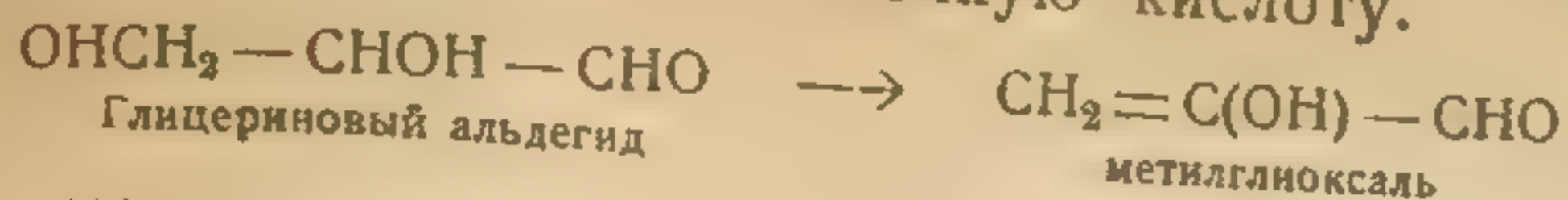
Глицераль.



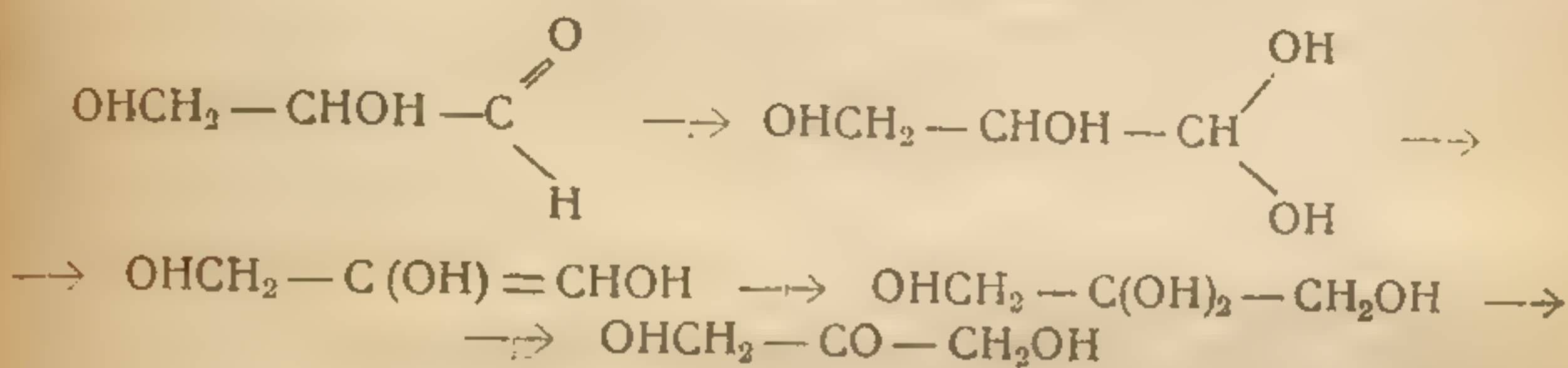
Глицеринов
дукт дегидроге

¹⁾ Naturwis

глиоксаль посредством внутримолекулярной перегруппировки или дисмутации, переходит в молочную кислоту.



Происхождение диоксиацетона (глицерона) из глицеринового альдегида понятно из следующих реакций:

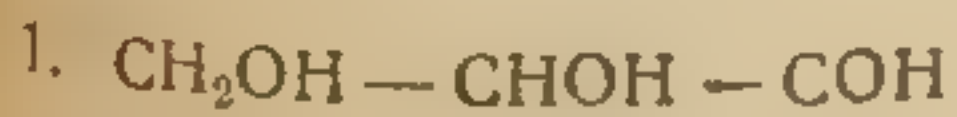


16. Метилглиоксаль и пирувиновая кислота.

(Схема алкогольного брожения глюкозы).

Деградация глюкозы при алкогольном брожении проходит следующие стадии: 1) эстерификация и расщепление эстера гексозофосфата на 2 частицы метилглиоксаля; 2) превращение гидрата метилглиоксаля в пирувиновую кислоту с выделением свободного водорода; 3) разложение пирувиновой кислоты на ацетальдегид и CO_2 ; 4) восстановление ацетальдегида водородом с образованием этилового спирта; 5) восстановление метилглиоксаля водородом с образованием глицерола; 6) превращение двух частиц ацетальдегида в этиловый спирт, в уксусную кислоту.

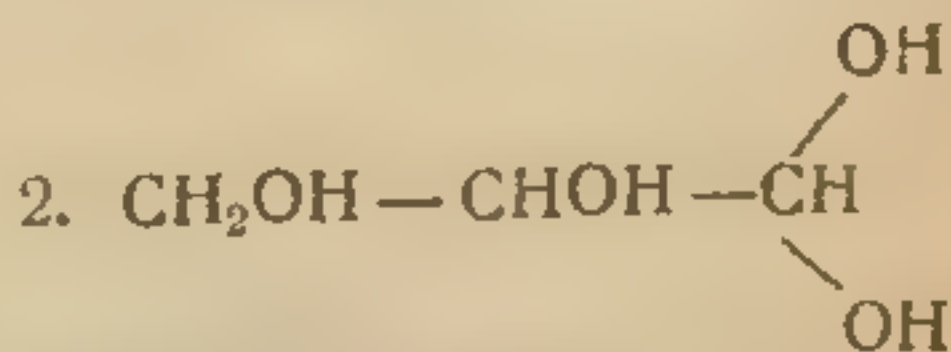
Диоксиацетон (глицерон) при сбраживании дрожжами дает сначала эстер глюкозофосфата и те же продукты брожения. Глицериновый альдегид (глицераль) сбраживается с образованием CO_2 , H_2O и ацетальдегида. Ход реакций при этом следующий (А. Лебедев)¹⁾:



Глицераль.



Глицериновая кислота, как продукт дегидрогенизации (окисления).

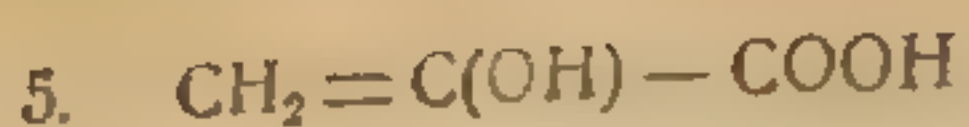


Гидрат глицерала.

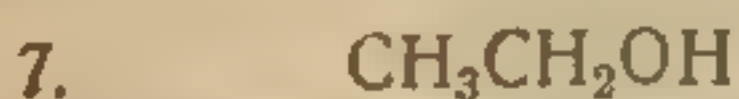


Уксусная кислота, как продукт сопряженной оксидоредукции.

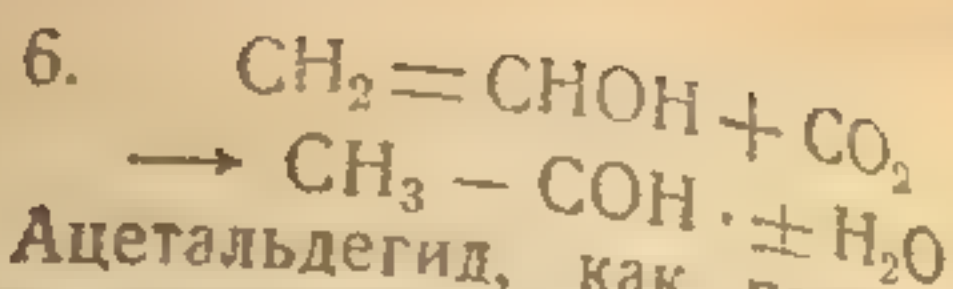
¹⁾ Naturwissenschaften, 22, 289 (1934).



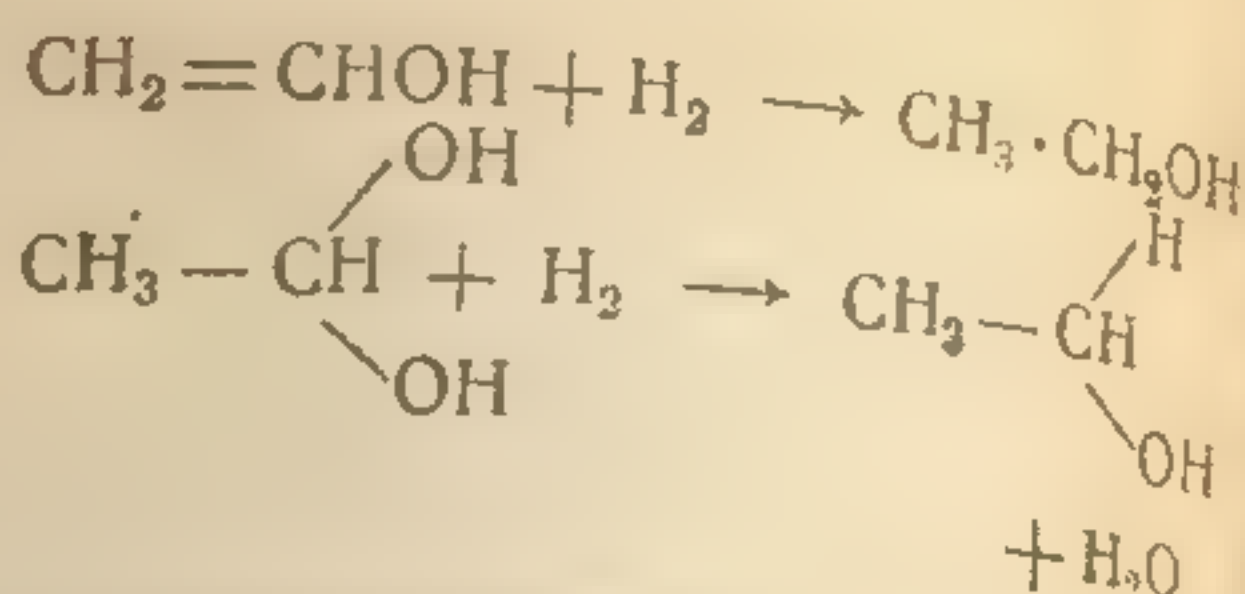
Пирувиновая кислота, как продукт дегидратации глицериновой кислоты.



Этиловый спирт, как продукт гидрогенизации оксиэтилена или ацетальдегида.

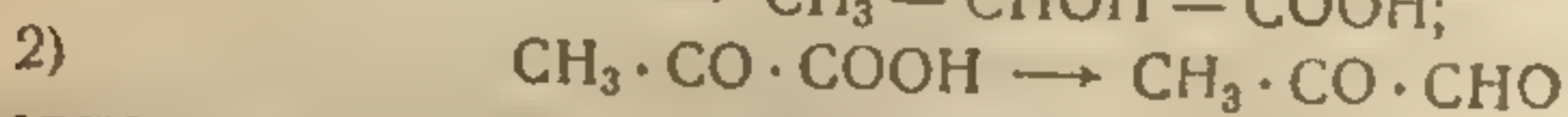
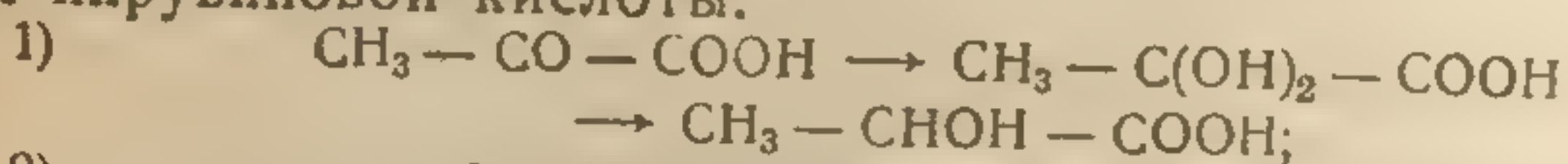


Ацетальдегид, как продукт распада пирувиновой кислоты, гидратации и дегидратации.



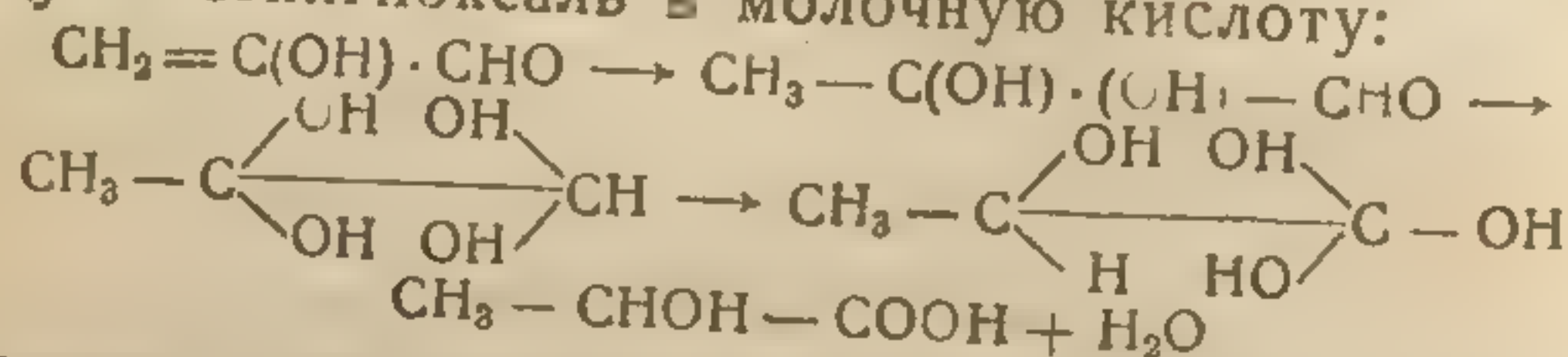
17. Молочная кислота и метилглиоксаль.

Молочная кислота образуется путем редукции пирувиновой кислоты, а метилглиоксаль возникает вторично путем редукции пирувиновой кислоты:



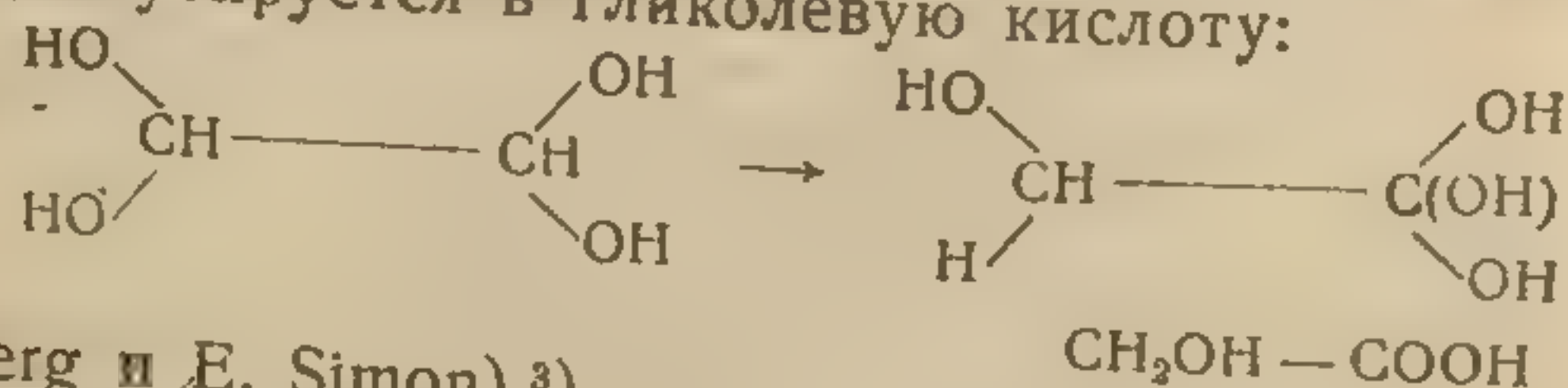
В зависимости от условий брожения и количества взятых дрожжей, можно направить брожение, либо в сторону накопления метилглиоксаля, либо в сторону накопления пирувиновой кислоты (C. Neuberg и M. Kobel)¹⁾.

Thermobacterium mobile содержит кетоальдегидомутазу, превращающую метилглиоксаль в молочную кислоту:



Эта дисмутация происходит количественно и асимметрично (C. Neuberg и M. Kobel)²⁾.

В присутствии дрожжей или печеночного сока глиоксаль при 37° дисмутируется в гликолевую кислоту:



(C. Neuberg и E. Simon)³⁾.

При молочнокислом брожении метилглиоксаль можно изолировать в виде 2.4-динитро-бис-гидразона, в виде оксима или в виде хиноксалиновых производных. Вытяжка из плазмолизированных чистых культур *Vac. Delbrücki* при действии на дифосфат глюкозы дает непосредственно метилглиоксаль; в остатке бактериальных тел находится кетоальдегидомутаза, которая легко дисмутирует гидрат метилглиоксаля в молочную кислоту; при дисмутации метилглиоксаля принимает участие кофермент, комутаза. Молекула глюкозы распадается (на 100%) на две

¹⁾ Biochem. Zeit. 216, 493 (1929).

²⁾ Biochem. Zeit. 247, 246 (1932).

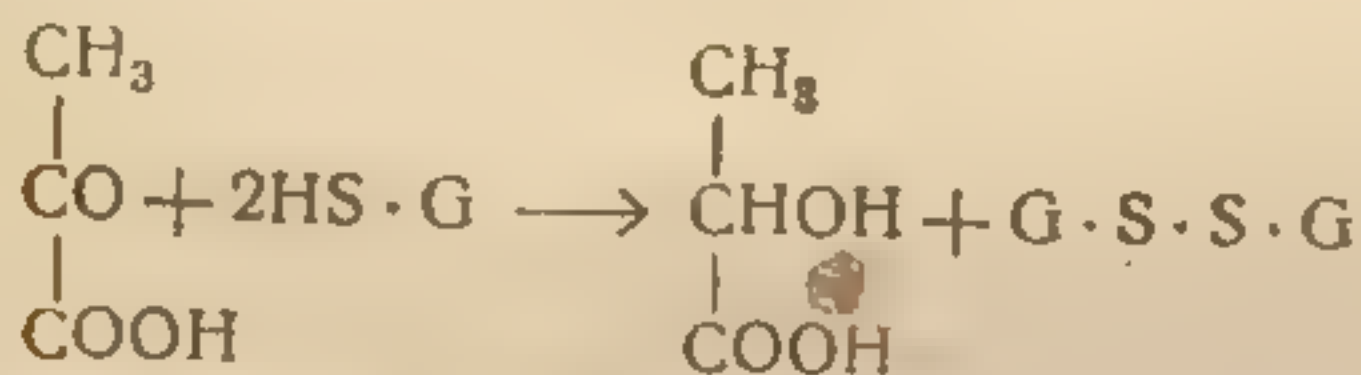
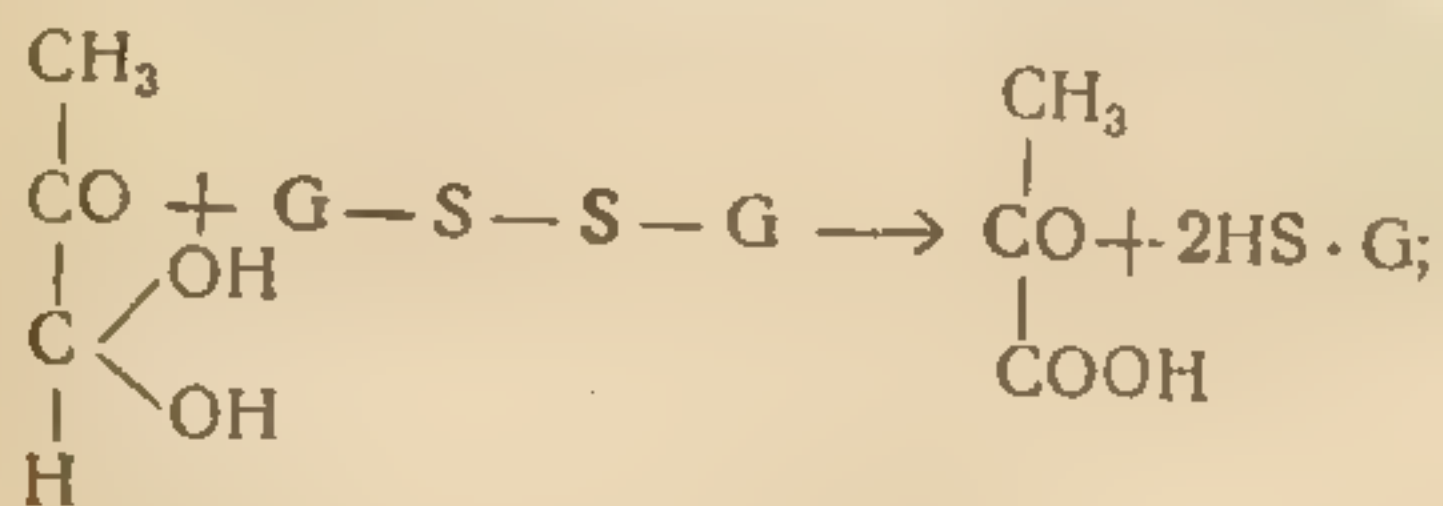
³⁾ Biochem. Zeit. 256, 485 (1932).

частицы метилглиоксаль при действии этих энзимов на гексоза-дисфосфат магнезии ¹⁾.

Водные вытяжки из мышц и печени способны превращать метилглиоксаль в молочную кислоту.

После диализа или после обработки кислородом вытяжки утрачивают эти свойства, но приобретают их вновь по прибавлении глутатиона ²⁾.

При превращении метилглиоксаль в молочную кислоту под влиянием глиоксалазы согласно Н. Barrenschoen и Н. Vene-schevsky ³⁾ происходит предварительно окисление метилглиоксаль в пирувиновую кислоту, и затем дальнейшее окисление последней в молочную кислоту. При этом глутатион принимает участие как донатор водорода. Мышечная вытяжка или мышечная кашица, взятая в очень малой дозе, превращает пирувиновую кислоту в молочную, особенно при наличии цистеина или тиогликолевой кислоты.



Метилглиоксаль при окислении дает пирувинную кислоту: $\text{CH}_3\text{—CO—COOH}$, и глицериновый альдегид при редукции переходит в глицерол (глицерин).

18. Триоловые ферментации.

Этот тип ферментации глюкозы является наиболее распространенным и приводит в конечном результате либо к диоловым комплексам, соединениям с двумя атомами углерода, либо к тетроловым соединениям, возникшим синтетически, посредством альдольного или карболигатного вторичного усложнения диоловых соединений. Вполне возможно подобное же вторичное синтетическое происхождение пентоловых дериватов, а также полиоз.

Наиболее изученной из триоловых ферментаций глюкозы является алкогольное брожение, при котором происходит, в одной из первоначальных стадий расщепление молекулы глюкозы на триоловые комплексы или соединения, представляющие цепь из трех углеродных атомов; это

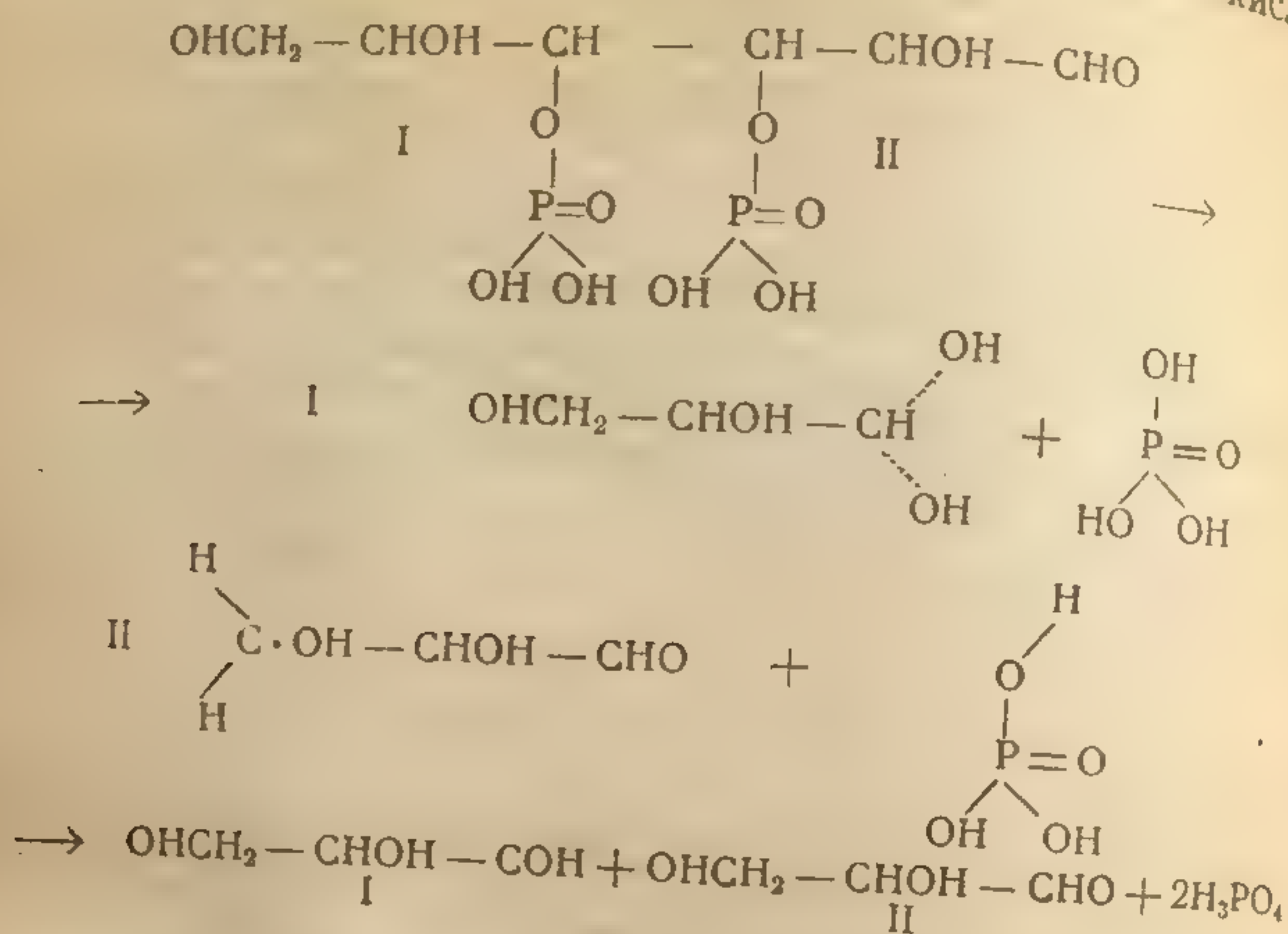
- глицериновый альдегид или глицераль $\text{ONCH}_2\text{—CHON—CHO}$
- молочная кислота $\text{CH}_3\text{—CHON—COOH}$
- диоксиацетон или глицерон $\text{ONCH}_2\text{—CO—CH}_2\text{OH}$
- метилглиоксаль $\text{CH}_3\text{—CO—CON}$ или $\text{CH}_2=\text{CON—CON}$
- глицерол или глицерин $\text{ONCH}_2\text{—CHON—CH}_2\text{OH}$
- пирувиновая кислота $\text{CH}_3\text{—CO—COOH}$ или $\text{CH}_2=\text{CON—COOH}$

¹⁾ С. Neuberg и М. Kobel. Biochem. Zeit. 207, 232.

²⁾ К. Lohmann. Biochem. Zeit. 254, 332 (1932).

³⁾ Biochem. Zeit. 255, 453 (1932).

Расщепление гексолового комплекса на два триоловых осуществляется через посредство промежуточного соединения открытой формы глюкозы с двумя частицами фосфорной кислоты:



Особый фермент, гексозадифосфатаза, расщепляет глюкозадифосфат на глюкозу и фосфорную кислоту; фосфатаза синтезирует глюкозафосфат; глюколаза расщепляет глюкозу на глицириновый альдегид и на молочную кислоту.

19. Фосфорилирование глюкозы.

При биодинамических превращениях глюкоидов в дрожжевой клетке и в мышечной ткани имеют большое значение процессы фосфорилирования и дефосфорилирования глюкозы (Harden и Joung; Embden и Laqueur). Ферментация, вызываемая дрожжевым соком, усиливается в 20 раз при прибавлении фосфата, при чем образующиеся количества спирта и CO_2 эквивалентны количеству прибавленного фосфата, который связывается глюкозой в виде гексозодифосфорного эфира. При отщеплении фосфорной кислоты глюкоид стабилизируется в форме *d*-фруктозы (Harden и Joung).

Фосфорилирование имеет место лишь при наличии фермента фосфатазы и козимазы. В случае преобладания фосфатазы над фосфатазой происходит накопление внутри дрожжевой клетки зимофосфата; непроникающего через клеточную мембрану.

Из фосфорных соединений глюкозы особый интерес представляют следующие, обнаруженные при процессе сбраживания:

- 1) Эстер Harden-Joung'a — это фруктофуранозо-1-6-дифосфорная кислота;
- 2) Эстер Neuberg'a — это фруктофуранозо-6-фосфорная кислота;

¹⁾ Biochem. Zeitschr. 243, 191 (1931).

3) Эстер Robins
4) Эстер трегал
Глюцидофосфор
Мульной кашице со
вым зимофосфатом
Теснейшая связ
ладом глюкозы в
В свежем мускул
жевом соке, скор
синтеза, в следств
ванной гексозоди
чительно медлен
и фосфорной кисл
зовавшегося лабил
коза, испытывая
проходит два пер
гексозодифосфори
одновременно рас
прибавление фосф
бавлению увелич
периоде, т. е. пр
ного сахара, кол
глюколиза, т. е. р
даст, а затем сн
эквивалентное к

При алкоголь
лизе в мускульн
в первом период
цированная моле
руется в виде ге
стабилизированн
пад на фосфорн
и на спирт и CO_2

В мышечной
аноксибиотичес
ношения между
дыхание, состоя
что сахар окис
молочной кисл
может быть ок
в обратном пре
следующие стад
1. анаэробно
2. обратный
3. окисление
Meyerhof вы
следующими ре

3) Эстер Robinson'a — это глюкопиранозо-6-фосфорная кислота;

4) Эстер трегалозы.

Глюцидофосфорный комплекс был обнаружен в свежей мускульной каше собаки; это соединение, идентичное с дрожжевым зимофосфатом, было названо лактацидогоном.

Теснейшая связь между ферментацией глюкозы дрожжами и распадом глюкозы в животных тканях была выявлена Meyerhof'ом. В свежем мускульном экстракте, точно так же, как в дрожжевом соке, скорость разложения преобладает над скоростью синтеза, вследствие чего происходит накопление стабилизированной гексозодифосфорной кислоты, которая распадается значительно медленнее на эквивалентные количества молочной и фосфорной кислот, чем это имеет место для только что образовавшегося лабильного эфира. Исследования показали, что глюкоза, испытывая распад при действии дрожжевого активатора, проходит два периода; в течение первого периода стабильная гексозодифосфорная кислота накапливается постольку, поскольку одновременно распадается лабильный эфир; при избытке сахара прибавление фосфата влечет за собою соответственное этому прибавлению увеличение образования молочной кислоты. Во втором периоде, т. е. при истощении свободного фосфата или наличного сахара, количество эфира остается неизменным, и скорость гликолиза, т. е. распада сахара на молочную кислоту, резко падает, а затем снова идет накопление неорганического фосфата, эквивалентное количеству образовавшейся молочной кислоты.

При алкогольном брожении в дрожжевом соке и при гликолизе в мускульном экстракте участвуют две молекулы глюкозы; в первом периоде они обе фосфорилируются. Одна эстерифицированная молекула тотчас же распадается, другая стабилизируется в виде гексозодифосфорной кислоты; во втором периоде стабилизированный сахарофосфатный комплекс испытывает распад на фосфорную и молочную кислоты в мышечном экстракте, и на спирт и CO_2 — в дрожжевом соке.

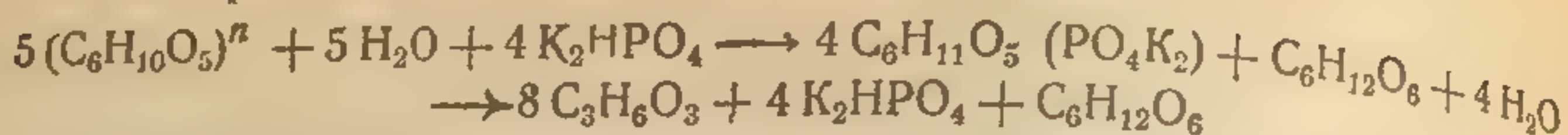
20. Мышечное дыхание.

В мышечной ткани, которая является главным средоточием анаэробных процессов, существуют количественные соотношения между распадом глюкозы и дыханием. Кислородное дыхание, состоящее в окислении сахара, не заключается в том, что сахар окисляется в молочную кислоту, ибо при дыхании молочной кислоты в мышце исчезает в 3—6 раз больше, чем может быть окислено. Эффект мышечного дыхания выражается в обратном преобразовании молочной кислоты в сахар. Мы имеем следующие стадии:

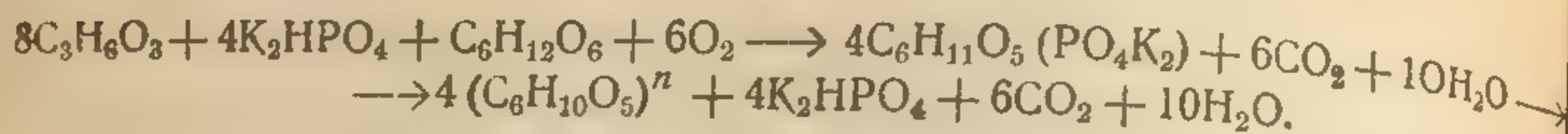
1. анаэробное расщепление сахара до молочной кислоты,
2. обратный синтез молочной кислоты в сахар,
3. окисление сахара до CO_2 и H_2O .

Meyerhof выражает химизм процесса мышечного сокращения следующими реакциями:

А. Анаэробная или контрактильная фаза:



В. Аэробная или восстановительная фаза:



21. Отношение глюкозы к тканевым энзимам.

Различные животные ткани ведут себя неодинаково по отношению к глюкозе и полисахаридам. Полосатая мускулатура расщепляет гексофосфорную кислоту в присутствии гексокиназы. Серое вещество мозга, селезенка, эмбриональные ткани, опухоли вызывают анаэробный гликолиз глюкозы. Козимаза и кофермент Т не атакуют гликогена в красной мускулатуре; в белой мускулатуре кофермент Т стимулирует распад полисахаридов, но не трогает глюкозы. Красные мышцы петуха, кролика, крысы энергично разлагают глюкоген, а глюкоза разлагается только по прибавлении гексокиназы¹⁾.

Кофермент Т сам по себе не вызывает распада глюкозы. Кофермент Т стимулирует распад глюкозы, но несколько не влияет на полисахаридный гликолиз. Козимаза стимулирует полисахаридный распад в белой мускулатуре, не трогая глюкозы.

Интрацеллюлярные протеолитические энзимы (катепсин, аргиназа) нуждаются в присутствии HS соединений. Превращение белка в аргинин совершается в зависимости от оксидоредукционного потенциала клетки.

Гидролиз органических фосфорных эфиров, расщепление глицерофосфата фосфатазой почек задерживается цистином и H₂S. Цистин и SS-соединения, напротив, не влияют. Превращение глицидо-фосфорного эфира, синтез и гидролиз регулируется HS-соединениями.

22. Алкогольное брожение.

Алкогольное брожение сахара дрожжами задерживается в присутствии моноидо- или монобромуксусной кислоты при количестве ее в $n/10000$, но при этом дрожжи продолжают дышать и размножаться (E. Lundsgaards; Genevois ■ Cayrol). Эстер монобромуксусной кислоты, однако, убивает дыхание и рост дрожжей при концентрации в $n/4000$. Цистеин усиливает действие монобромуксусной кислоты, а другие аминокислоты, напротив, устраняют ингибицию, действуя как антиингибиторы²⁾.

Брожение ингибируется при наличии $n/2$ — уксусной кислоты, $n/50$ — монохлороуксусной, $n/100$ — дихлороуксусной и $n/25$ — трихлороуксусной кислоты (Rosenblat и Rozenband).

Если к анаэробно-броющим дрожжам в растворе глюкозо-фосфата прибавить дрожжевой воды, то скорость брожения увеличивается вдвое, вследствие внесения фактора Z (Euler). Он отличен от козимазы. Цистеин ингибирует действие фактора Z. Анаэробная ферментация не есть явление патологического характера, а представляет естественное последствие реакций, протекающих при аэробных условиях³⁾.

¹⁾ E. Bumm и Fehrenbach. Zeit. physiol. Chem. 193, 238. (1930).

²⁾ A. Brault. Le glycogène dans le développement des tumeurs, des tissus normaux et des êtres organisés. Paris, 1931.

³⁾ E. Waldschmidt-Leitz и A. Schöffner. Naturwissenschaft, 22, 1932.

При аэробии
гидролиз глицидо-
фосфорных соедине-
ний, связанной
с образованием
молочной кислоты
поглощенной
кислоты
числом
и числом
Фейергофа. Фе-
ментация кисло-
ты существует не

Getter, Nie-
ким методом содер-
жащих никогда ал-
спирта, т. плавле-
ния

В мозге челове-
ка 0,004%; в мозге со-
бы 0,004%; в мозге голубя 0,004%

23. П

Пирувиновая
превращения в
диоловых про-
(тетроловых) и
1. Пирувино-
дается на ацет-

Ацетальдегид
внутреннюю К
этилового алко-

CH₃ —

—> CH₃

2. Пирувин
тоадипиновую

¹⁾ L. Genev
Métabolisme cellul
²⁾ Journ. Amer
P. Cayrol.

При аэробнозе имеют место следующие процессы: 1) ферментация глюкоидов; 2) дыхание или медленное окисление органических соединений (спиртов, альдегидов, уксусной, пирувиновой, лимонной кислот); 3) синтез глюкоидов (реакция Пастера-Мейергофа), связанный с дыханием, при чем из продуктов окисления воссоздается метилглиоксаль и затем глюкоиды. На одну молекулу поглощенного кислорода образуется одна или две молекулы молочной кислоты или метилглиоксаля. Соотношение коген и числом молекул кислорода называется коэффициентом Мейергофа. Ферментация продолжается в клетке даже в присутствии кислорода. Внутри клетки (дрожжевой или мышечной) существует непрерывный цикл распадов, и синтезов ¹⁾.

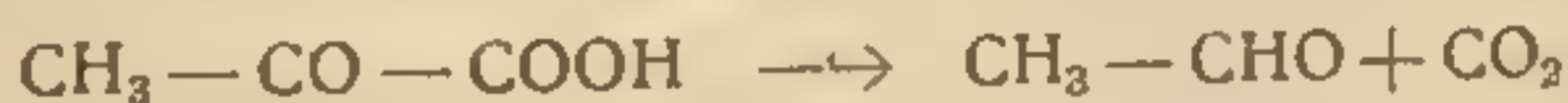
Getter, Niederl, Benedetti и Pichler определяли микроаналитическим методом содержание этилового спирта в тканях животных и людей, не принимавших никогда алкоголя. Идентификация спирта была произведена по т. кипения спирта, т. плавления бензоата, т. плавления иодида и реакции Zeissel'я.

В мозге человека было найдено спирта 0,0004%; в печени 0,00256%; в крови, 0,004%; в мозге собаки: 0,003%; в печени собаки 0,007%; в крови собаки 0,0013%; в мозге голубя 0,00007% ²⁾.

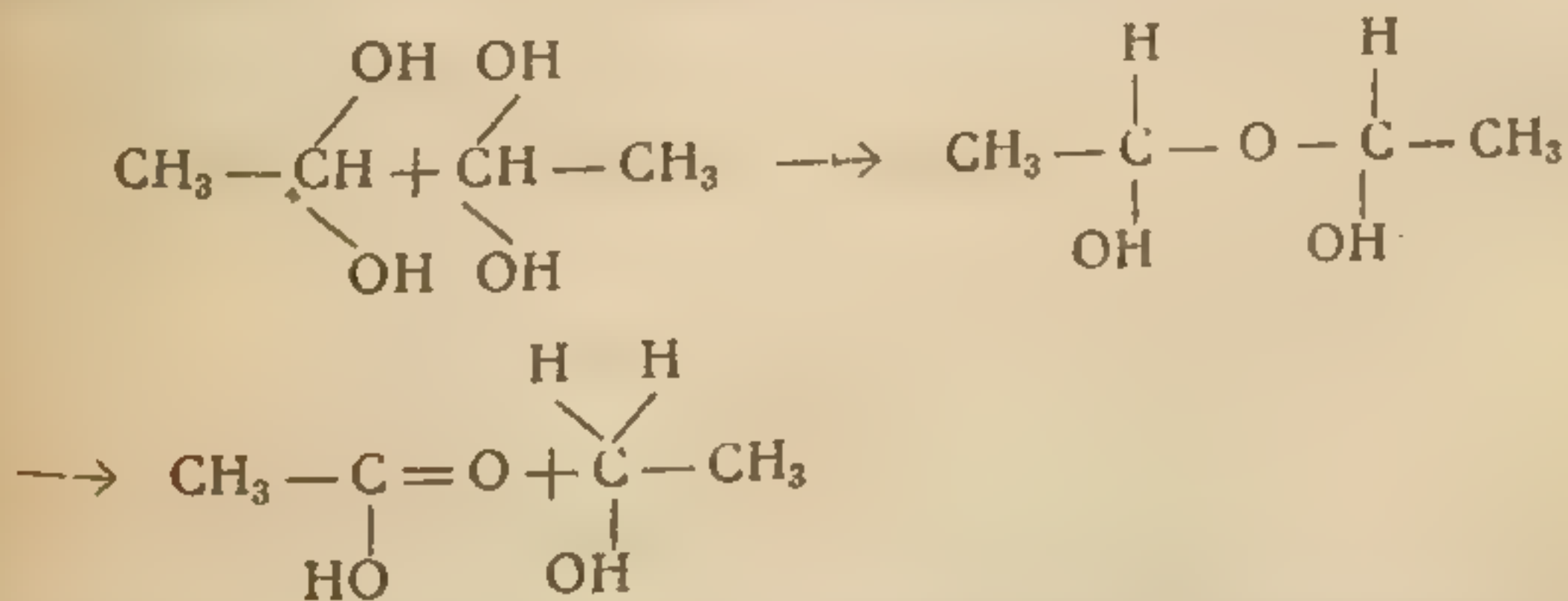
23. Превращения пирувиновой кислоты.

Пирувиновая кислота может испытывать биодинамические превращения в двух направлениях: или в сторону образования диоловых производных, или в сторону образования синтоловых (тетроловых) производных.

1. Пирувиновая кислота, под влиянием карбоксилазы распадается на ацетальдегид и CO₂.



Ацетальдегид при действии альдегидразы, вызывающей внутреннюю Канниццаровскую реакцию, ведет к возникновению этилового алкоголя и уксусной кислоты.

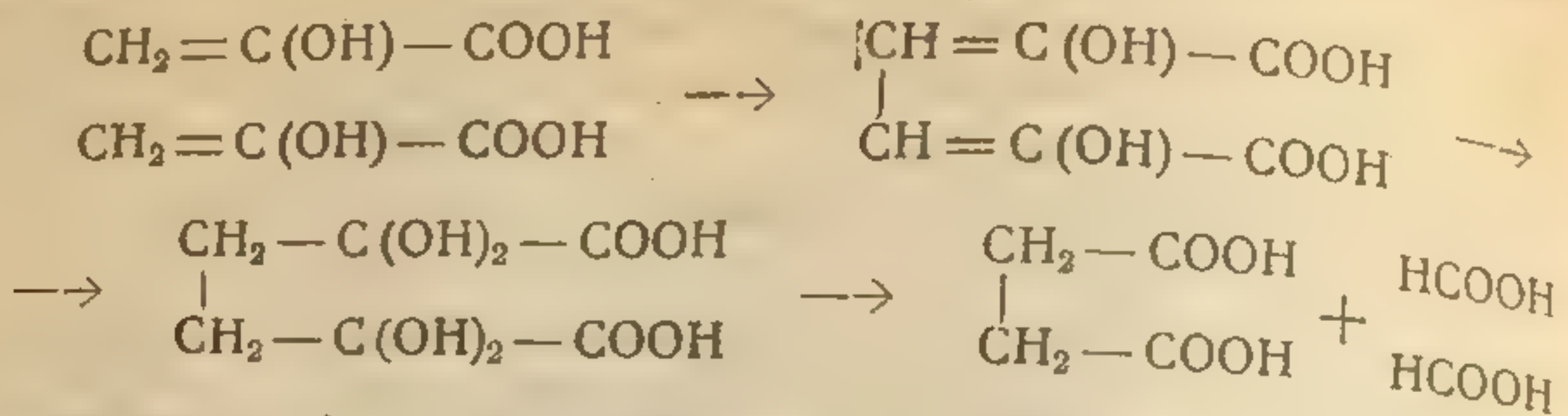


2. Пирувиновая кислота карболигатно конденсируется в дикетoadипиновую кислоту, которая затем распадается на янтарную

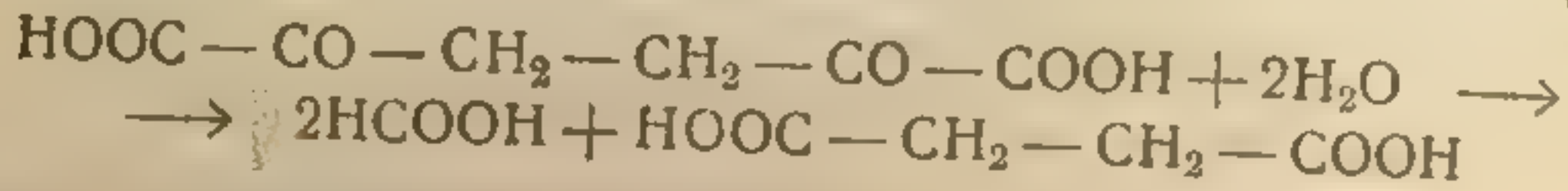
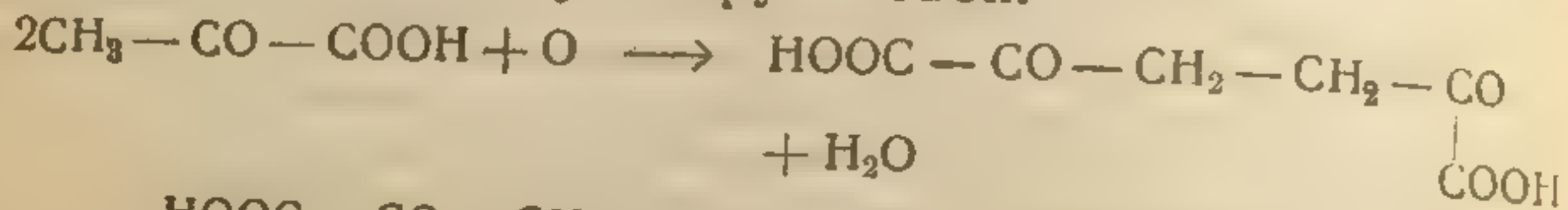
¹⁾ L. Genevois. *Métabolisme et fonction des cellules*. O. Warburg. *Métabolisme cellulaire et métabolisme des tumeurs*.

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 1476. (1932).
P. Cayrol. *Ann. Physiol. et physicochimie biologique* 9, 999 (1933).

и муравьиную кислоты, а последняя разлагается с образованием CO_2 ¹⁾.



Согласно работам Toennissen и Brinkmann ²⁾ в мышце образуются янтарная и муравьиная кислоты из пирувиновой при прибавлении последней к крови, промывающей мышцу. Допускается промежуточное возникновение α , δ -дикетoadипиновой кислоты из двух молекул пирувиновой.

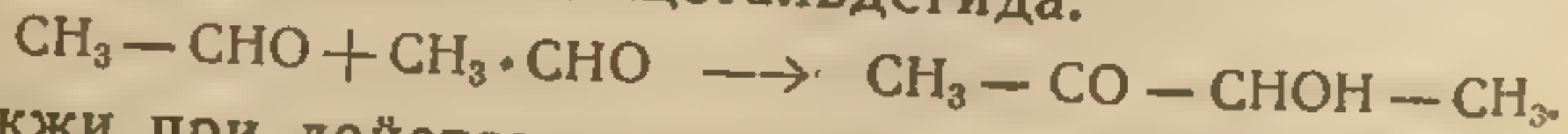


Янтарная кислота образуется также из аспарагиновой и глутаминовой (D. Needham).

Янтарная кислота может испытывать также дегидрогенизацию (Wieland, Lawson) ²).

Янтарная кислота при действии дегидразы переходит в фумаровую кислоту.

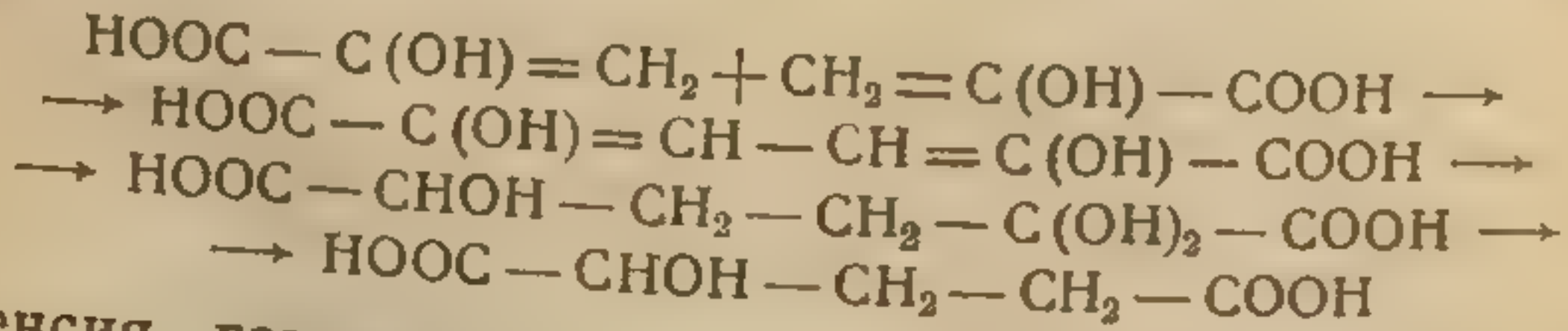
3. Многие микроорганизмы образуют за счет глюкозы ацетилметилкарбинол: $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, который возникает при конденсации двух частиц ацетальдегида.



Дрожжи при действии на пирувиновую кислоту также дают ацетилметилкарбинол.

Вас. lactis aerogenes образует из ацетальдегида 2.3.бутил-
ленгликоль. Этот гликоль превращается в карбинол путем оки-
сления. Бактерии группы subtilis сначала образуют бутилен-
гликоль, который быстро исчезает, переходя в карбинол (Lafon).
Пирувиновая кислота в присутствии

Пирувиновая кислота в клетках проросшего гороха при действии кетональдегидомутазы дисмутируется в α -оксиглутаровую кислоту.



Суспензия гонококков окисляет α -оксикислоты и α -кетокислоты с образованием CO_2 и жирной кислоты. Молочная кислота окисляется в пирувиновую кислоту посредством фермента α -гидрооксиоксидазы, представляющей собою сочетание двух

²⁾ Zeitschr. physiol. Chem. **187**, 137 (1930).

²⁾ Zeitschr. physiol. Chem. **187**, 137 (1930).
³⁾ Lieb. Ann. **485**, 193 (1931).

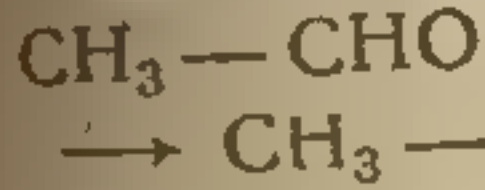
3) Lieb. Ann. **485**, 193 (1931).

факторов: а) акт
кислорода. Втор
нем первый (а);
первый (а) выде
дает свое дейс
вроде KCN или

Тетроловые
уплотнений аце

 $\rightarrow \cdot \text{CH}_3 \cdot$

3-оксимасля
масляную кисл
ная кислота, ч



25

Aspergillus
яблочную, ма.

1. HOOC —

$$\rightarrow \text{HOOC} - \text{C}$$

3. HOOC-

4. HOOC-

→ HOOC-

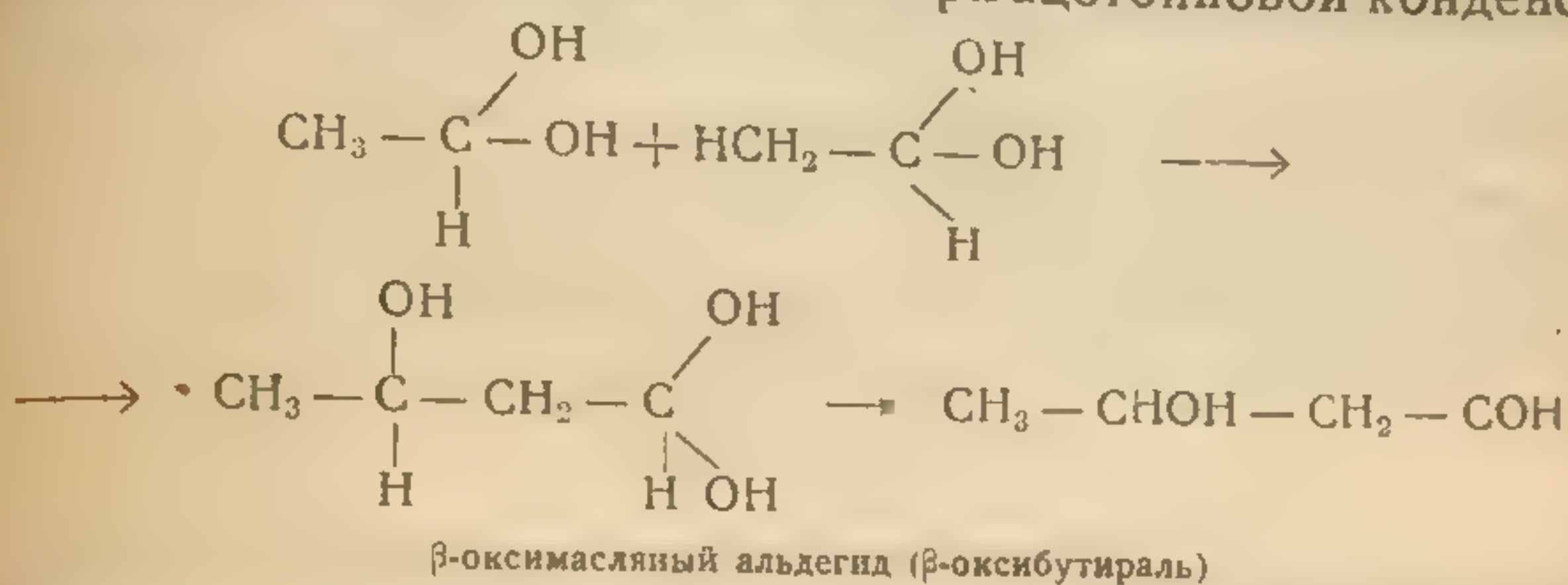
5. НО

1) E. G. B:

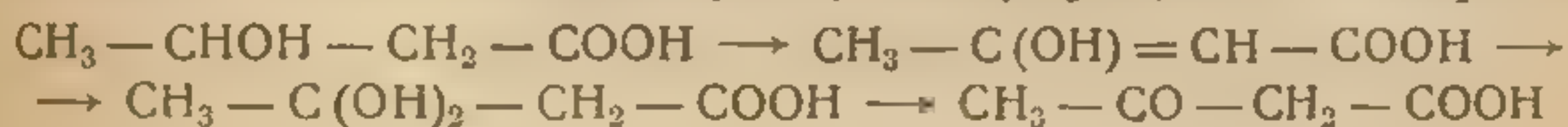
факторов: а) активирующего коэнзима и б) энзима-переносителя кислорода. Второй энзим (б) является более термолабильным, чем первый (а); он разрушается при нагревании от 48 до 52°C; первый (а) выдерживает 70° без повреждения. Энзим (б) прекращает свое действие под влиянием селективных ингибиторов, вроде KCN или валеронитрила ¹⁾).

24. Ацетоуксусная кислота.

Тетроловые производные могут возникнуть при альдольном уплотнении ацетальдегида, а также при ацетоиновой конденсации.



β-оксимасляный альдегид при окислении переходит в β-оксимасляную кислоту, а из последней может возникнуть ацетоуксусная кислота, через кротоновую (дегидрирование и гидратация):



25. Превращения янтарной кислоты.

Aspergillus niger при действии на янтарную кислоту образует яблочную, малоновую, пирувиновую и оксалилуксусную кислоты.

1. $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} \longrightarrow \text{HOOC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH} \longrightarrow \text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CHON} - \text{COOH}$
2. $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} \longrightarrow \text{HOOC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH} \longrightarrow \text{HOOC} - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \longrightarrow \text{HOOC} - \text{C}(\text{OH}) = \text{C}(\text{OH}) - \text{COOH} \longrightarrow$
 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{O} - \text{O} \end{array} \longrightarrow \text{HOOC} - \text{CHON} - \text{C}(\text{OH})_2 - \text{COOH} \longrightarrow \text{HOOC} - \text{CHON} - \text{COOH} \longrightarrow \text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
3. $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} \longrightarrow \text{HOOC} - \text{CHON} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \longrightarrow \text{HOOC} - \text{CHON} - \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_2 = \text{C}(\text{OH}) - \text{COOH} \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{COOH}$
4. $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} \longrightarrow \text{HOOC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH} \longrightarrow \text{HOOC} - \text{C}(\text{OH}) = \text{C}(\text{OH}) - \text{COOH} \longrightarrow \text{HOOC} - \text{C}(\text{OH})_2 - \text{CHON} - \text{COOH} \longrightarrow \text{HOOC} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
5. $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CHON} - \text{COOH} \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} + 2\text{CO}_2$

¹⁾ E. G. Barron. A. B. Hastings. Journ. biol. Chem. 97, Proc. 78 (1932).

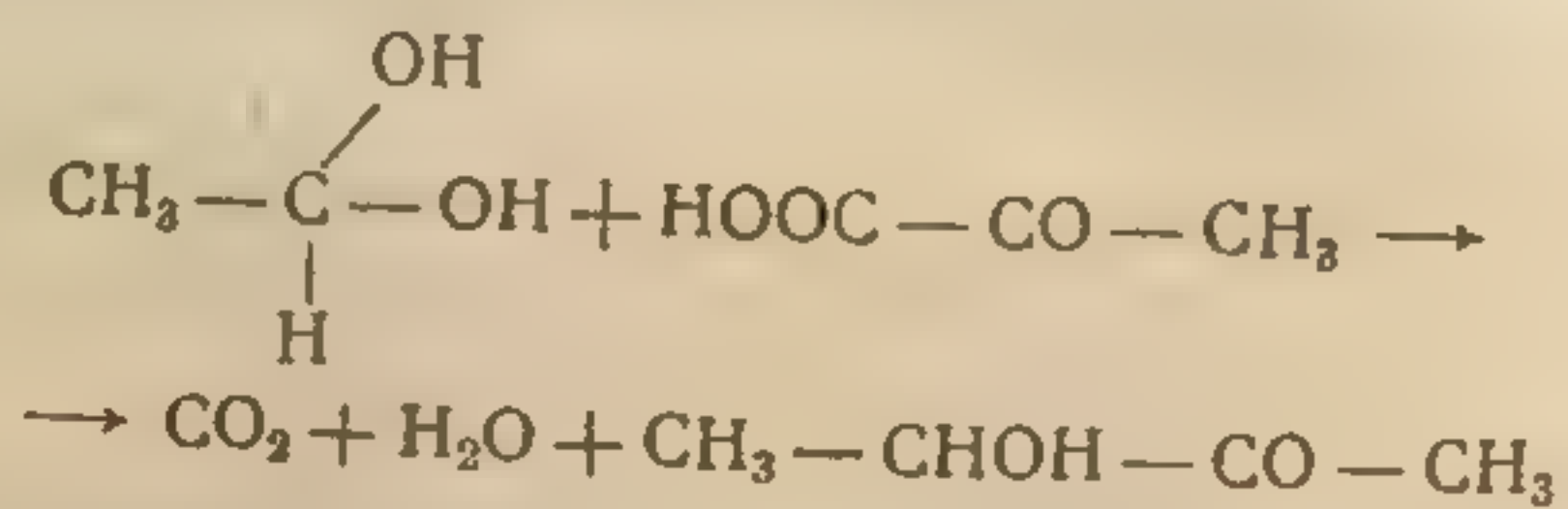
Bac. fluorescens заключает фермент, способный вызывать как гидролиз, так и синтез аспарагиновой кислоты.

L-аспарагиновая кислота распадается на фумаровую кислоту и аммиак; при накоплении аммиака происходит обратная реакция или синтез *L*-аспарагиновой кислоты из фумаровой. Этот фермент, названный аспартазой, содержит примесь фумаразы, ибо синтез аспарагиновой кислоты сопровождается превращением фумаровой кислоты в яблочную кислоту. Фермент аспарагиназа отщепляет аммиак от *L*-аспарагина. Аспартаза дезаминирует только одну *L*-аспарагиновую кислоту. Аспартаза более чувствительна к влиянию кислоты и щелочи, чем аспарагиназа. Эти ферменты встречаются в тканях высших растений и не обнаруживаются у дрожжей и в тканях животных (A. Virtanen и Taananen)¹.

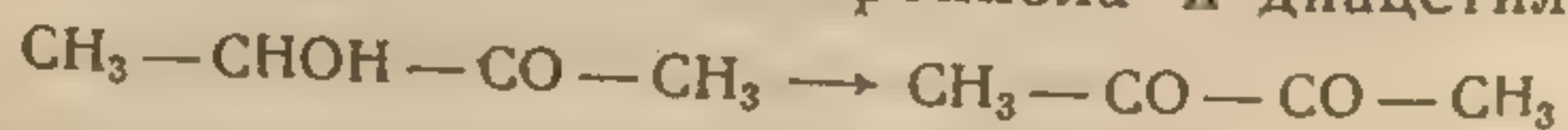
Пероксидаза плесеней окисляет янтарную кислоту (подобно H_2O_2) до яблочной, при этом попутно образуется молочная и β -гидроксивалериановая кислота; последняя возникает, видимо, из пирувиновой кислоты и метилглиоксаля.

26. Ацетонин.

Ацетальдегид и пирувиновая кислота при облучении ультрафиолетовым светом, а также при ферментации дают ацетонин или метилацетилкарбинол:



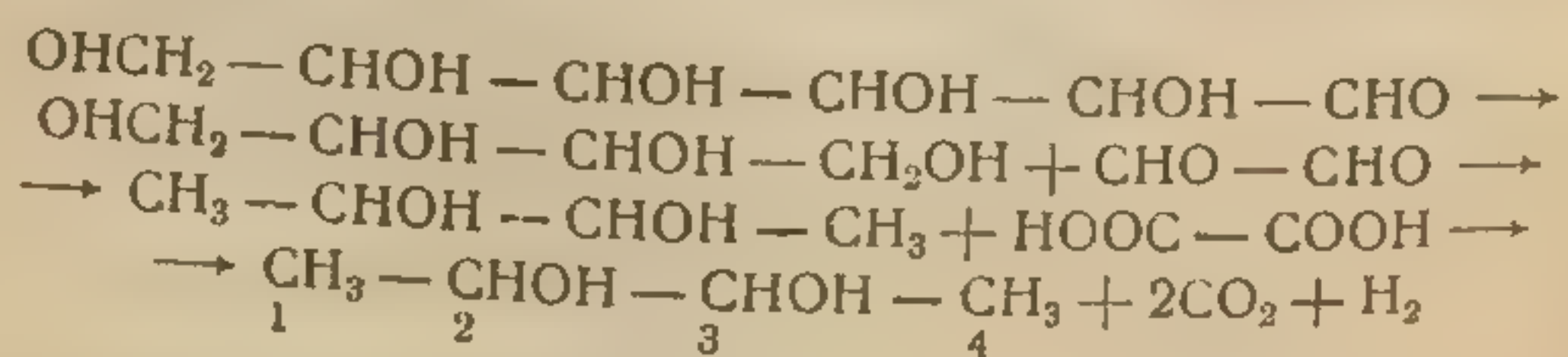
Streptococcus Cremeris сбраживает сахар с образованием молочной кислоты, ацетилметилкарбинола и диацетила:



В крови животных (лошадь, бык, баран, свинья) M. Lemoigne и P. Monguillon нашли ацетилметилкарбинол и бутиленгликоль в количестве 1,1—1,5 и 3,7—4,6 мг на 1 кг крови.

В моче человека обнаружены диацетил, метилацетилкарбинол и 2-3-диокси-бутан².

Схема ферментатического распада глюкозы, данная Neuberg'ом, не является универсальной; существует вид брожения глюкозы, состоящий в первичном распаде глюкозы не на 2 частицы метилглиоксаля, а на одну частицу бутиленгликоля и две частицы углекислоты:



¹) Biochem. Zeit 250, 193 (1932).

²) H. Schmalzfuss и H. Schaake. Zeit. physiol. Chem. 200, 109 (1931)

2-3-бутиленгл
превращается в
 $\text{CH}_3 - \text{CHOH}$

Taenia (глист
с образованием
теле в виде щав
Щавелевая к
животных.
Некоторые ви
гликоль, которы
 $\text{CH}_3 - \text{CH}$

27. Фу

Aspergillus glauc
щие кислоты: с
новую, щавеле
кислоту (Susuke

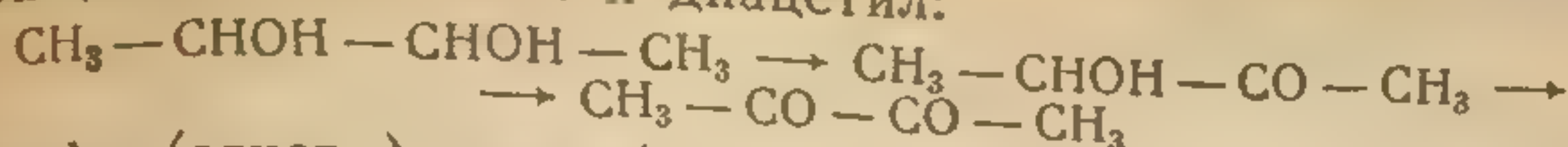
Aspergillus с
 γ -пирон или ко
Penicillium g
и $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6$, ок
эта окраска об

Aspergillus
3-окси γ -пиро
действию карб

Penicillium
вещество, та
гидролизе с
лоновую кисл
При дейст
дается на мал
и имеющую
С кислота
действия на

¹) Maurer
Bakt. II 86, 129

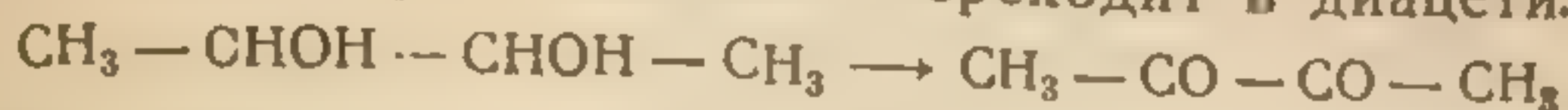
2-3-бутиленгликоль при некоторых бактериальных брожениях превращается в ацетон и диацетил:



Taenia (глисты) способны разлагать гликоген и глюкозу с образованием щавелевой кислоты, которая отлагается в их теле в виде щавеля кальция.

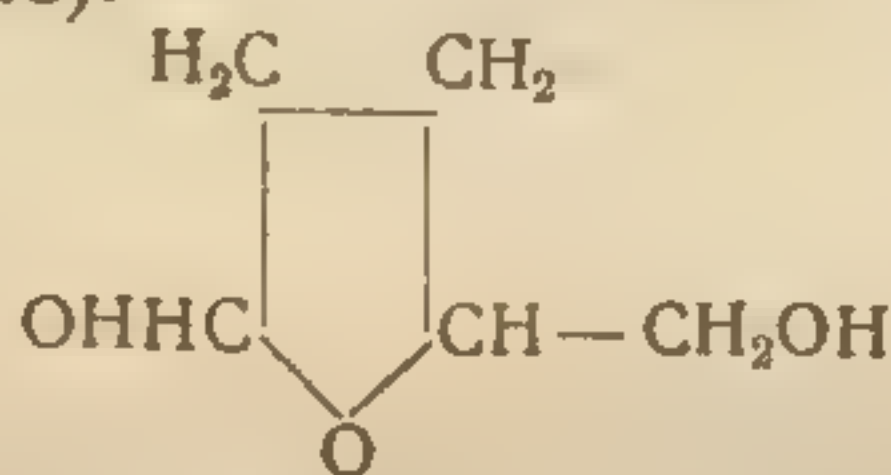
Щавелевая кислота встречается также в органах высших животных.

Некоторые виды молочнокислых бактерий образуют бутиленгликоль, который при окислении переходит в диацетил:



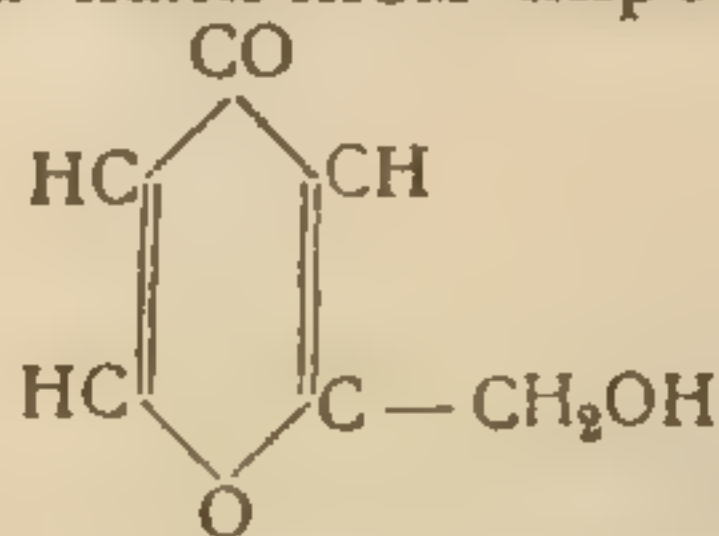
27. Фурановые и пионовые производные.

Aspergillus glaucus при ферментации глюкозы образует следующие кислоты: фумаровую, янтарную, винную, яблочную, малоновую, щавелевую, лимонную и 2-окси-5-фуранкарбоновую кислоту (Susuke, Sumike):



Aspergillus oryzae превращает глюкозу в 2-оксиметил-5-оксипирон или койевую кислоту до 55 или 67% глюкозы¹⁾.

Penicillium glaucum образует глауконовые кислоты $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_7$ и $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6$, окрашивающие культуры в кроваво-красный цвет, эта окраска обусловлена наличием пирона:



Aspergillus flavus превращает глюкозу в 2-(6)-оксиметил-3-оксипирон (Yabuta). Аналогичная реакция наблюдается при действии карболигазы на альдегиды (A. Corbellin и B. Cregerin).

Лутеиновая кислота.

Penicillium luteum Zukal вырабатывает из глюкозы слизевое вещество, так называемую лутеиновую кислоту, которая при гидролизе с норм. H_2SO_4 распадается на глюкозу (83,3%) и малоновую кислоту (23,4%).

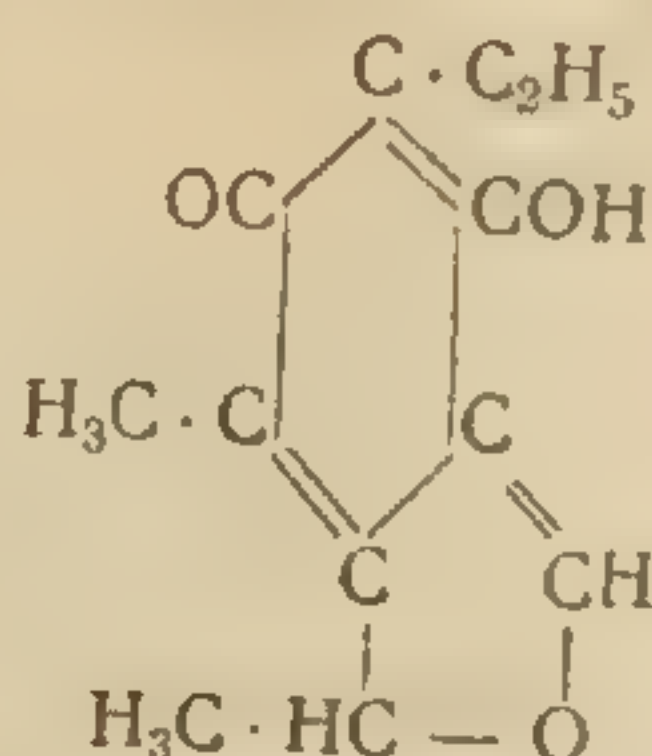
При действии баритовой воды лутеиновая кислота распадается на малоновую кислоту и комплексный глюцид — лутеозу, имеющую $[\alpha]_D = -46,4^\circ$.

С кислотами лутеоза дает глюкозу. Диастаза не оказывает действия на лутеозу (H. Raistrick и M. Rintoul).

¹⁾ Maurer и B. Müller. Ber. deut. chem. Ges. 63, 2069 (1930); Zentralbl. Bakt. II 86, 129 (1932); A. Kluver и L. Perquin. Biochem. Zeit. 266, 82 (1933).

Цитронин.

Penicillium citrinum Thom из глюкозы строит желтый кристаллический пигмент цитронин дающий с FeCl_3 темное окрашивание. Это производное *p*-бензохинона, имеющее следующее строение ¹⁾:



28. Многообразие продуктов ферментации глюкозы.

Различные бактерии, вегетируя на глюкозе, могут селективно вырабатывать преимущественно те или иные продукты распада или вторичного синтеза из триолов и диолов, возникающих в качестве первичных стадий десмолиза. Однако лишь в редких случаях наблюдается отсутствие побочных соединений.

Чистое алкогольное брожение встречается редко; *Pseudomonas Lintneri*, выделенный из сока мексиканской агавы при строго анаэробных условиях, превращает 90% сахара в этиловый спирт и только 7% в молочную кислоту, выделяемая CO_2 не содержит даже следов водорода. Сок агавы сбраживает глюкозу, фруктозу и сахарозу, но не трогает маннозы. При алкогольной ферментации зерна кроме этилового спирта образуются за счет глюкозы, белков и др. компонентов сбраживаемого субстрата высшие спирты, образующие фракцию так называемого сивушного масла. Последнее по Windisch'у имеет следующий состав в граммах на 1 кг масла: норпропиловый (36, 90), изобутиловый (157, 60), амиловые спирты (три изомера) (758, 50), гексиловый (1,33); кроме того сивушное масло содержит свободные жирные кислоты (1, 60) и эстеры (3, 05) уксусной, масляной, капроновой, каприловой, каприновой, пеларгоновой кислот, гептиловый, октиловый, нониловый спирты, фурфураль и органические основания (производные пиразина) ²⁾.

Глицерол.

При обычных условиях алкогольного брожения образуется из глюкозы около 3% глицерола. Но в присутствии сернисто-кислого натра или едкого натра выходы глицерола возрастают до 30% (Connstein и Lüdeske; так называемый протоловый способ) ³⁾. Возникающий промежуточно ацетальдегид „вылавливается“ сернисто-кислым натром и превращается в диоксиацетон и глицерол. Из 100 г сахарозы и 135 г Na_2SO_3 при брожении в течение

¹⁾ Coyn, H. Raistrick, R. Robinson. Philis. Trans. Roy. Soc. London. Serie B. 220, 1, 367 (1931).

²⁾ П. Шорыгин, В. Иссагульянц, В. Белов и С. Александрова. Ber. deut. chem. Ges. 66, 1087 (1933).

³⁾ DRP 298 593, 343 321, 347 604.

55 дней получа
20—28% глицер
альдегида (Ne
Bac. dioxya
глицерол почт
M. Nordlund и
В присутств
увеличиваются
Из 100 г сахар
чается 30 г спи

Чистая кул
спирта еще зна
фельного крах
ацетона ¹⁾. В от
происходит не
Ацетон так
tenuis (Fernbac
при 34°; или
пространстве;
ние 30—40 час
Nasik Road в
тона, 16 кг но
(Weismann) ²⁾.
дающий возм
спирта, 50% и
в иных услови
норбутилового
В присутст
гольного бро
а именно сти
ацетальдегида
адсорбцией С
действия CO_2
исходит при
вания (Boussi

При дейст
ферментация
pediococcus в
tanium индуци

¹⁾ DRP. 283 1

²⁾ DRP. 445 9

³⁾ Foth. H

⁴⁾ Annual Rep
of Chemical of Ind
forschung, 5, 89,
121, 215. (1921).

35 дней получается 35 г глицерола; при 40% Na_2SO_3 образуется 20—28% глицерола, 23—36% этилового спирта и 5—12% ацетальдегида (Neuberg).

Bac. dioxyaceticus и *Acetobacter suboxydans* окисляют глицерол почти количественно в диоксиацетон (J. Virtanen, M. Nordlund и Bertrand).

В присутствии Mn, Fe, Zn, и особенно солей никеля (0,1%) увеличиваются выходы глицерола при спиртовом брожении. Из 100 г сахарозы и 2 г дрожжей и 2 г $\text{Ni}(\text{OH})_2$ при 80° получается 30 г спирта и 15 г глицерола.

Ацетон.

Чистая культура *Bac. pasteurianus* образует кроме этилового спирта еще значительное количество ацетона. Из 100 кг картофеля получают 30 л этилового спирта и 20 л ацетона¹⁾. В отличие от чисто алкогольного брожения, при этом происходит не выделение, а поглощение тепла.

Ацетон также получается при помощи бактерий *Tyrotrix tenuis* (Fernbach) при сбраживании крахмала в течение 5 недель при 34°; или при помощи *Bac. butylicus* Fitz в эвакуированном пространстве; ацетона и высших алкоголей при этом, в течение 30—40 часов образуется от 35 до 50% по объему (фабрика Nasik Road в США). Из 100 кг риса можно получить 5 кг ацетона, 16 кг норбутилового алкоголя, 30 куб. м водорода и CO_2 (Weismann)²⁾. В настоящее время в США практикуется способ, дающий возможность получить 18% ацетона, 30% этилового спирта, 50% норбутилового спирта, 2% высших спиртов или, в иных условиях, 20% ацетона, 15% этилового спирта и 65% норбутилового спирта (Foth)³⁾.

В присутствии животного угля наблюдается ускорение алкогольного брожения (Neuberg), оно обусловлено рядом причин: а именно стимулирующим влиянием на дрожжевую клетку ацетальдегида, который вылавливается углем (E. Abderhalden); адсорбцией CO_2 углем и частичным устранением угнетающего действия CO_2 на дрожжи (Söhnngen). Ускорение брожения происходит при удалении CO_2 и алкоголя посредством эвакуирования (Boussingault)⁴⁾, особенно в присутствии угля (Ivekovic).

Молочная кислота.

При действии *Bac. Delbrücki* происходит молочнокислотная ферментация без газообразования. *Clostridium butyricum*, *Sarcina pediosocus* вызывают маслянокислотное брожение; *Bac. Pasterianum* индуцирует уксуснокислотное брожение и т. д.

¹⁾ DRP. 283 107. 286 148; DRP. 323 533;

²⁾ DRP. 445 982; Англ. патент 21073.

³⁾ Foth. Handbuch der Spiritusfabrikation-568.

⁴⁾ Annual Reports of the Progress of Applied Chemistry issued by the Society of Chemical Industry, XV, 1930; H. Lloyd Hind and J. Lana, XXII. Fermentforschung, 5, 89, 110, 255, 273; 6, 143, 149, 162, 215. Biochem. Zeit. 88, 145 (1918). 121, 215. (1921).

Алкогольное и молочнокислотное брожение могут протекать в отсутствие свободного кислорода. Claude Bernard, а затем Stoklasa выделили из мышц высших животных глюколитический фермент, образующий молочную кислоту из глюкозы. Зимаза, выделенная по способу Бухнера из животной клетки, способна образовывать не только алкоголь и CO_2 , но и молочную кислоту. При анаэробных процессах в растениях также возникает молочная кислота (Stoklasa). O. Meyerhof обнаружил образование молочной кислоты в мышечных экстрактах. Молочная кислота при вышеуказанных ферментациях возникает из ацетальдегида, который можно выловить в виде ацетальдегидомедона, или ангидроацетальдегид-бис-диметилциклогександиона.

Наряду с анаэробным образованием молочной кислоты в поперечной мышце имеет место окислительный процесс, при котором часть молочной кислоты снова превращается в глюкоген (Meyerhof). Подобная же ретроградация наблюдается под влиянием β и γ лучей (Stoklasa). Эманация радия, несущая α -лучи, или, еще лучше, ионий усиливают окислительные процессы и влекут за собою полное исчезновение молочной кислоты. β -лучи калия стимулируют образование молочной кислоты (O. Warburg)¹: избыточная концентрация калия ведет к образованию опухолей вследствие перерождения тканей и стимуляции их роста.

В вытяжках из эритроцитов был обнаружен фермент, образующий молочную кислоту в мышечном экстракте, при этом гликолиз происходит при совместном действии фермента и коэнзимной системы лишь после эстерификации глюкозы с фосфорной кислотой, что напоминает дрожжевое брожение сахара (O. Meyerhof)²). Рядом с термолабильным ферментом находится термостабильная коэнзимная система, состоящая из аденилпирофосфорной кислоты и магния. Сбраживаемые гексозы расщепляются в присутствии гексокиназы, изолируемой из дрожжей. Распад сахара в эритроцитном экстракте происходит в присутствии той же самой коэнзимной системы, как в мускуле; в обоих случаях участвуют магний и производное адениловой кислоты³).

29. Глюцигенез.

При ферментации глюкозидов нередко наблюдается ретроградация сахаридов из продуктов его распада или глюцигенез, подобный глюцигенезу. Этот процесс представляет собою синтоловую ферментацию, например, ретроградация глюкогена в мышце из молочной кислоты. Глюцигенными веществами могут быть янтарная, малоновая кислоты, а также аминокислоты. При инъекции флоридзинированной собаке 20 г аспарагиновой или глутаминовой кислоты наблюдается выделение от 14,9 до 13,5 г экстраглюкозы или синтоловой глюкозы. Аспарагиновая кислота превращается, повидимому, в кетоянтарную, затем в пирувино-

¹) Biochem. Zeit. 178, 395 (1926); 183, 460 (1927). O. Warburg, Über den Stoffwechsel der Tumoren. Berlin 1926.
²) Biochem. Zeit. 246, 249. (1932).
³) A. V. Hill. Lactic Acid as the keystone of Muscular Activity. Lectures on certain aspects of biochemistry. London 1926.

ую и, наконец, малоновую и по-
малоновую, γ -окс
кислоты в янтар
деления аммиак
К синтоловым
ние, при котор
ковая бактерия
вещество, близ
при этом разла
Acetobacter

розы, маннитол
ленки чистой
звет волокно
полимер 2.6-фр
инулином. Вво
можно заменить
Под влияни
сахара образуе
быть исключе
в $<1.4>$ -фрук
глюкозу и <1
фруктозу (A. C.

Восп

Восприимчи
влиянием раз
зависимости к
роба.

Бактерии
ovalis, B. pyog
aerogenes, Vib
а также глюк
хуже сорбитол
оновая кисло
нозы в манны
щении глюкоз
сбраживается
которые сбра
рот другие, к
тозу. Галакто
нозой и фрук
Метилиро
напротив, аце
легко сбражи
 α -метил-глю
как и метилф

¹) Journ. Am
²) Zentralbl.

вую и, наконец, в глюкозу, или ■ оксиянтарную, гидракриловую, малоновую и последняя в глюкозу; глутаминовая дает α-оксивалериановую, γ-оксимасляную, янтарную и, наконец, глюкозу. Какислоты в янтарную и фумаровую, причем не наблюдается выделения аммиака (D. Needham).

К синтоловым ферментациям относится декстрановое брожение, при котором, при действии *Leuconostoc mesenteroides* (клевова бактерия), глюкоза и сахара превращаются в слизистое вещество, близкое к целлюлозе или к декстрану; часть глюкозы при этом разлагается до молочной кислоты.

Acetobacter xylinum на растворах глюкозы, фруктозы, сахарозы, маннитола, глицерола, глицеринового альдегида образует пленки чистой целлюлозы. Эта синтетическая клетчатка образует волокно ¹⁾. *Vac. subtilis* и *mesentericus* образуют леван, полимер 2.6-фруктофуранозового ангидрида, иначе называемый инулином. Вводя культуры *Vac. subtilis* ■ молодой картофель, можно заменить ■ клубнях крахмал инулином (R. Suit и H. Hirbort).

Под влиянием инвертазы и фосфатазы на раствор инвертного сахара образуется сахароза. При энзимосинтезе сахарозы должна быть исключена возможность превращения <1.5> d-фруктозы в <1.4> -фруктозу. При инверсии сахарозы она распадается на глюкозу и <1.5>-фруктозу, которая затем переходит в β-d-фруктозу (А. Опарин и А. Курсанов).

Восприимчивость глюкоидов к ферментации.

Восприимчивость к ферментации различных глюкоидов под влиянием разного рода микроорганизмов сильно варьирует, в зависимости как от конфигурации глюкоида, так и от вида микроба.

Бактерии (*B. alcaligenes*, *Staphylococcus aureus*, *Micrococcus ovalis*, *B. pyogenes foetidus*, *Paratyphus*, *B. proteus*, *B. coli*, *B. lactis aerogenes*, *Vibrio cholerae* и т. д.) легко ферментируют глюкозу, а также глюконовую кислоту; труднее атакуется маннитол еще хуже сорбитол. Манноза сбраживается труднее, чем глюкоза, а манноновая кислота вовсе не сбраживается. При превращении маннозы в маннитол сбраживаемость не утрачивается, а при превращении глюкозы в сорбитол — она утрачивается. Фруктоза обычно сбраживается труднее чем глюкоза, но существуют бактерии, которые сбраживают фруктозу и не трогают маннозы, и наоборот другие, которые, сбраживая маннозу, не действуют на фруктозу. Галактоза лучше атакуется бактериями сравнительно с маннозой и фруктозой.

Метилированные глюкозы трудно поддаются ферментации, напротив, ацетонглюкоза менее стабильная, чем метилглюкозы, легко сбраживается; β-метилглюкозиды сбраживаются легче, чем α-метил-глюкозиды. Ацетонфруктоза не сбраживается, так же, как и метилфруктозид, метилгалактоза ■ ацетонгалактоза ²⁾.

¹⁾ Journ. Am. chem. Soc. 53 3907. (1931).

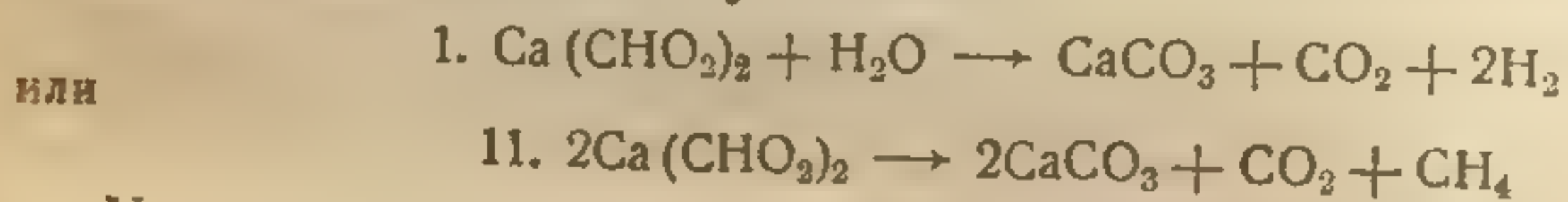
²⁾ Zentralbl. Bakt. 104. Ref. 135 (1931).

Пентозы сбраживаются в анаэробных условиях с образованием летучих кислот, метана и CO_2 . Арабиноза разлагается *Bacterium ethaceticus*, а ксилоза — *Pneumobacterium Friedländeri*; *Lactobacillus pentoaceticus* разлагает ксилозу на молочную и уксусную кислоты, этиловый алкоголь и CO_2 .

30. Энзимное разложение продуктов брожения.

Микробы способны также разлагать спирты и органические кислоты, образующиеся при брожениях глюкозы. Метиловый спирт, образующийся при брожении пектиновых веществ, окисляется *Bact. methylicum*; *Aspergillus niger* окисляет этиловый спирт, образуя щавелевую кислоту. Этиленгликоль окисляется уксуснокислотными бактериями в гликолевую кислоту. Глицерол сбраживается в этиловый спирт *Bact. ethaceticum*; *Bac. orthobutyricus* превращает глицерол в масляную кислоту (Гренберг); *Bac. subtilis* приводит к превращению глицерола в глицериновый альдегид (глицерозу), а *Bact. xylinum* — в диоксиацетон.

Bact. formicicum разлагает кальциевую соль муравьиной кислоты по следующим двум типам:



Уксусную кислоту и масляную разлагает *Aspergillus niger* до метана и CO_2 .

Actinomyces odorifer растет на растворах солей щавелевой кислоты; янтарная кислота легко разлагается большинством бактерий, точно так же как яблочная и винная. Фумаровая легко разлагается плесенью и бактериями, а малеиновая не атакуется ими.

Следующая таблица дает указания относительно продуктов, вырабатываемых дрожжами или уксуснокислыми бактериями на разных субстратах.

ТАБЛИЦА 53.
Продукты брожения.

Микроорганизм	Субстрат	Продукт	Автор
Дрожжи ¹⁾	Ацетоуксусная к-та	α - β -оксимасляная к-та	E. Friedmann
"	Метилглиоксалилуксусная к-та	α -оксиглутаровая к-та (дисмутация)	S. Veibel
Уксусные бактерии ²⁾	Фумаровая к-та	Яблочная к-та	K. Jacobson
	Глюкоза	Глюконовая к-та	S. Hermann
	Глицерол	Диоксиацетон	"
	Эритритол	Эритрулоза	"
	Маннитол	Манноза	"
	Сорбитол	Сорбоза	"
	Дульцитол	Галактоза	"

¹⁾ Таллий стимулирует рост дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* в присутствии аспарагина на среде Williams'a. Концентрации свыше 0.01 мг являются токсичными, субоптимальны дозы в 0.001 мг.

²⁾ *B. gluconicum*, *xylinum*, *orleanense*, *aceti*, *pasterianum*, *acetosum*, *ascendens*, *viniaacetati*, *kützingianum*. *Biochem. Zeit.* 233, 129 (1933).
Таллий, как примесь содержится в различных препаратах аспарагина, а также, заключается в биоце [O. Richards].

Жирные кислоты
в брожениях глюкозы
и других микробов
Муравьиная кислота
разлагается до воды и CO_2

Лимоннокислотная
(Stephenson), дегидро-
янтарнокислотная
и муравьинокислая
кислоту на CO_2

Некоторые виды
гидрогеназы, в
активность культу
рального в теч
е, *Bac. lactis*
С другой сторо
вызывающие инт
воды ²⁾.

Обнаружены б
выделяют молеку
распадается след
(H)

Вызывающий
гидрогеназа
(M. Stephenson)
 $\text{HOOC}-\text{CH}_2-$

Янтарная ки
активный донат
(Gözy).

Аналогичный
приводит к акр
 $\text{CH}_2=\text{C}$

При гидра
в молочную:
 $\text{CH}_2=\text{C}$

Фумаровая
 $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{C}$

Фумараза,
в фумаровую.
тельных и жи

¹⁾ Journ. biol.

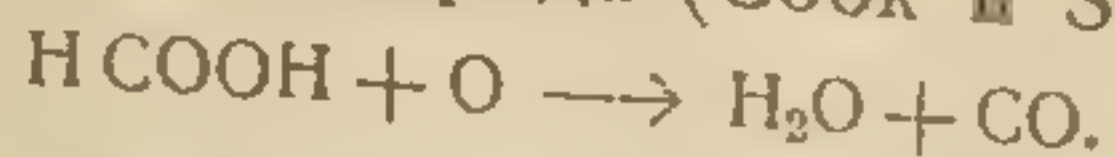
²⁾ Деятельност
вение огромных
метан с образов
 H_2

³⁾ Biochem. J.

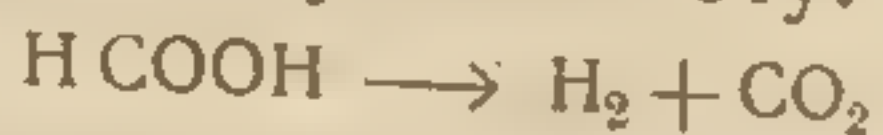
39 Садиков. К

Жирные кислоты, образующиеся при разном род микроб-
ных брожениях глюкозы, могут испытывать полный распад под
влиянием других микробов.

Муравьиная кислота под влиянием *B. coli communis* окис-
ляется до воды и окиси углерода (Cook и Stephenson).



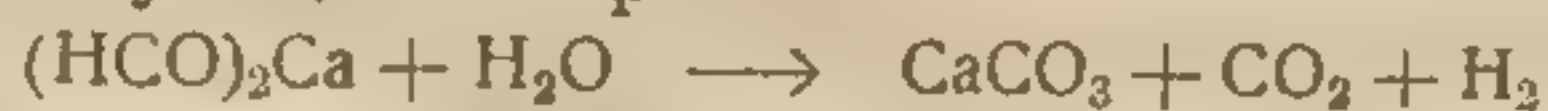
Лимоникислотная дегидрогеназа из *B. coli* или из дрожжей
(Stephenson), дегидрогеназа, выделенная из печени (Bernheim),
янтарнокислотная дегидрогеназа, полученная из мышцы (Ohlson)
и муравьинокислая дегидрогеназа (Stickland) разлагают муравь-
иную кислоту на водород и углекислоту.



Некоторые виды бактерий вырабатывают особые энзимы,
гидрогенолиазы, вызывающие выделение свободного водорода.
Активность культуры измеряют числом куб. см. водорода, вы-
деленного в течение 1 часа на 1 мг сухого вещества бактерий,
напр., *Bac. lactis aerogenes*, *Bac. cloacae* (J. Judkin)¹⁾.

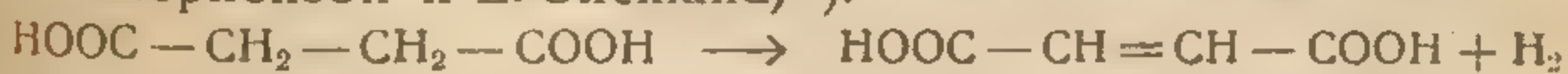
С другой стороны, существуют особые водородные бактерии,
вызывающие интенсивное окисление свободного водорода до
воды²⁾.

Обнаружены бактериальные энзимы, гидрогенолиазы, которые
выделяют молекулярный водород. Например, формиат кальция
распадается следующим образом:



Вызывающий это разложение энзим муравьинокислотная
гидрогенолиаза отлична от гидрогеназы и дегидрогеназы.

(M. Stephenson и L. Stickland)³⁾.

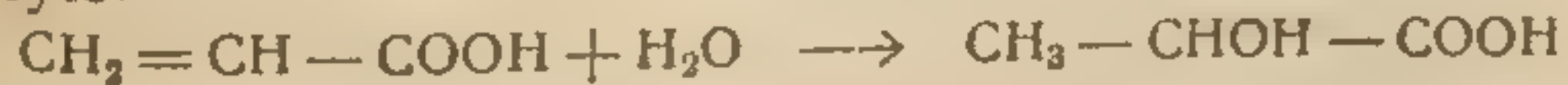


Янтарная кислота является донатором водорода. Очень
активный донатор водорода это глицераль-фосфорная кислота
(Gözy).

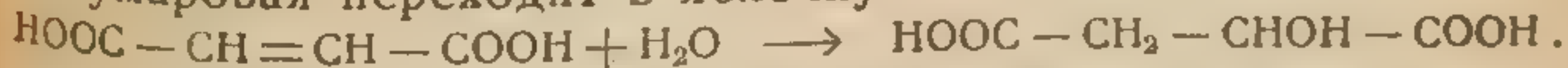
Аналогичный процесс дегидрирования с пропионовой кислотой
приводит к акриловой кислоте:



При гидратизации акриловая кислота может перейти
в молочную:



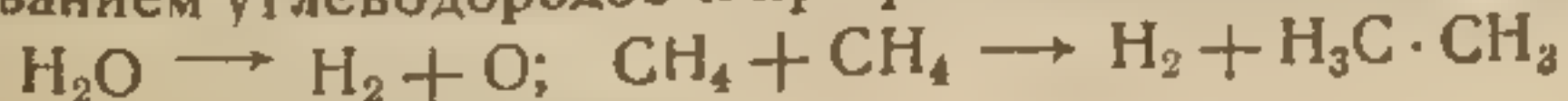
Фумаровая переходит в яблочную:



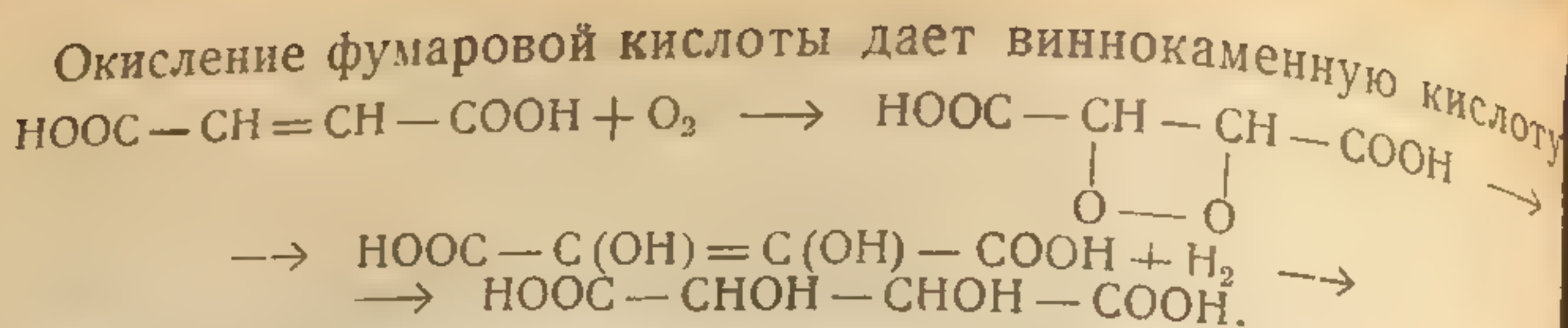
Фумараза, дегидратируя яблочную кислоту, переводит ее
в фумаровую. Фумараза находится в дрожжах, в также в расти-
тельных и животных тканях.

¹⁾ Journ. biol. Chem. 96 405 (1931).

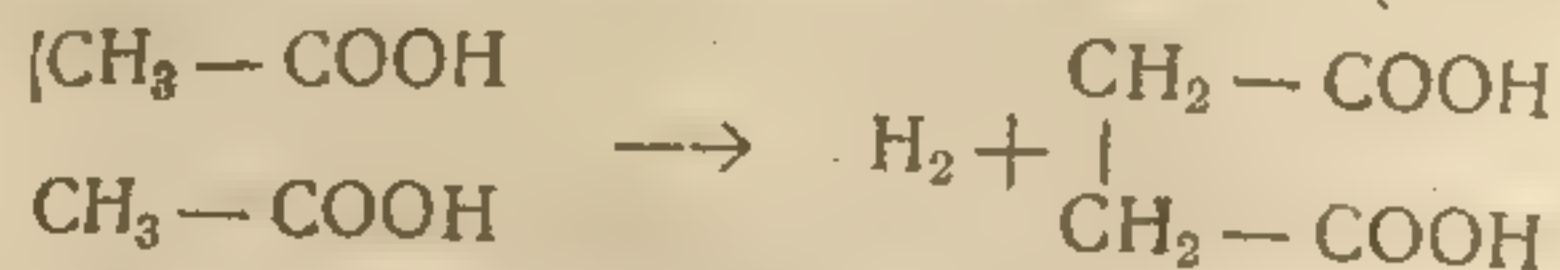
²⁾ Деятельностью водородных бактерий в земной коре объясняется исчезно-
вание огромных масс водорода, которые возникают при действии радия на
метан с образованием углеводородов и при разложении воды под влиянием радия.



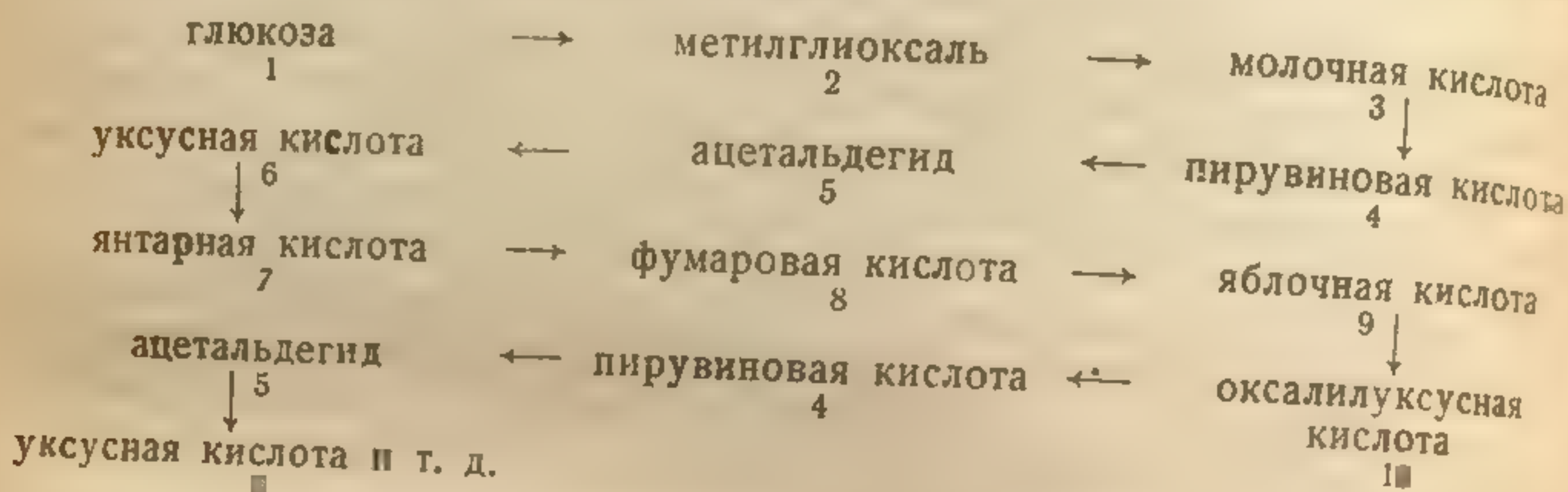
³⁾ Biochem. Journ. 26, 712, (1932).



Дрожжи дегидрируют две частицы уксусной кислоты с образованием одной частицы янтарной кислоты (Souderhoff):



Согласно теории дегидрирования, биологическое окисление сахара идет следующим циклом:



При биологических окислениях особое значение имеют дегидразы и акцепторы водорода (H. Wieland)¹⁾, а также образование перекиси водорода. *Bac. bulgaricus* и молочнокислые бактерии при ферментации сахара вырабатывают H_2O_2 (Cl. Fromageot и J. Roux; Berthe и Glück).

31. Движущие силы множественных энзимодействий.

Движущие силы множественных энзимодействий²⁾ при различного рода ферментациях глюкоидов можно характеризовать следующими реакциями:

1. Дегидрирование предельных соединений, причем они являются донаторами активного водорода.
2. Гидрогенизация непредельных соединений и фиксация активного водорода.
3. Дегидратация, отщепление элементов воды и образование непредельных связей.
4. Гидратация, присоединение элементов воды к непредельным соединениям, например, к непредельным кислотам и образование предельных оксикислот.
5. Оксидация по месту нахождения двойных связей (акцепция кислорода), образование перекисных, двуокисных и оксидных производных.
6. Превращение перекиси в двуокись с выделением активного кислорода, реакция служит донатором кислорода.

¹⁾ Helvetica chim. Acta. 15, 521. (1932), Biochem. Journ. 26, 1859) 1932).
²⁾ C. Neuberg. Bull. Soc. Chim. biol. 1931. „Conférence“.

7. Превращение двуокиси в диоксипроизводное с двойной связью и разрыв по месту двойной связи.

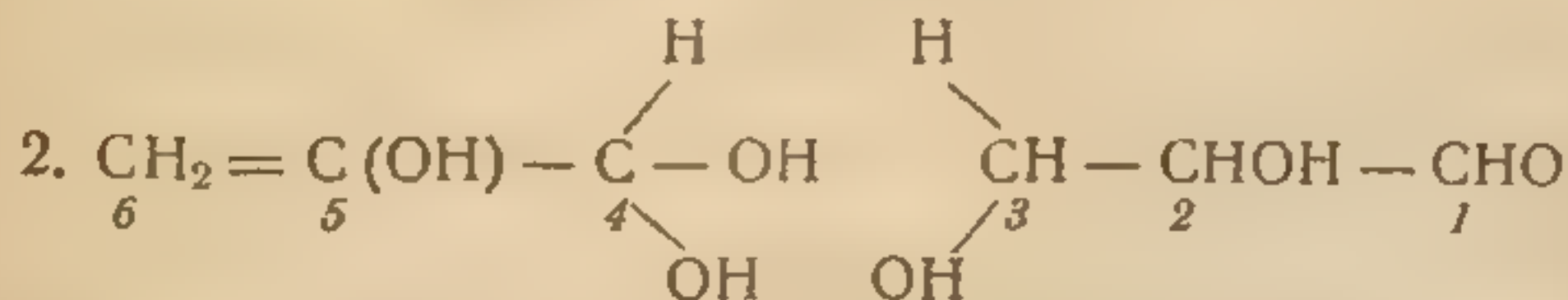
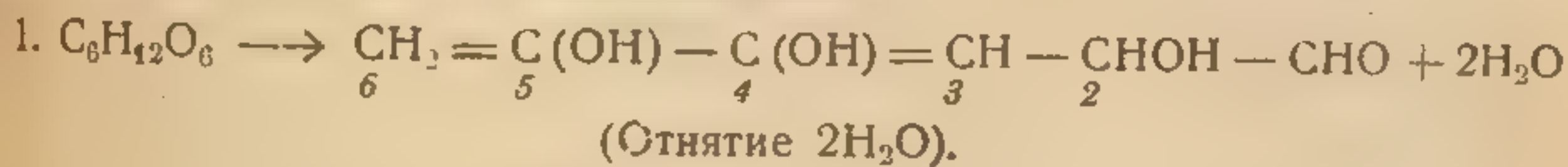
8. Конденсация отдельных молекул (карболигез): а) по альдольному типу; б) по ацетиновому типу; с) посредством полимерного насыщения двойных связей.

9. Декарбоксилирование.

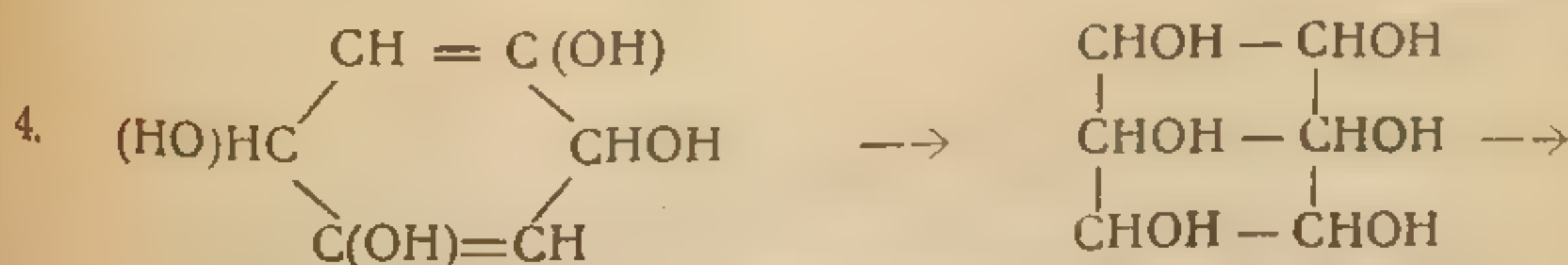
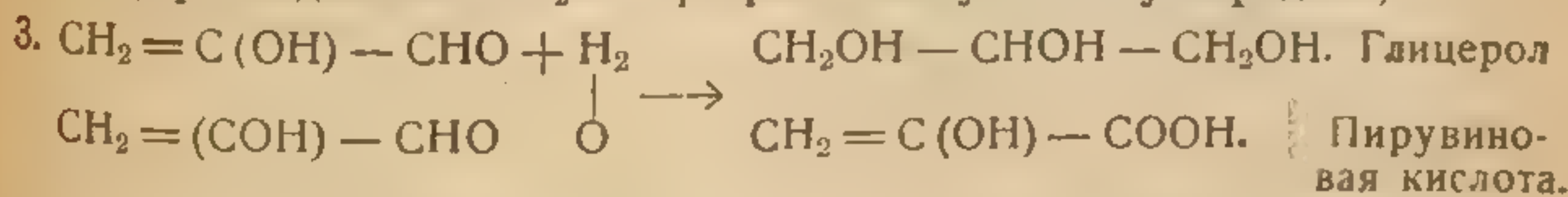
10. Оксидация альдегидной группы.

11. Десмолиз, или негидролитическое расщепление молекулы.

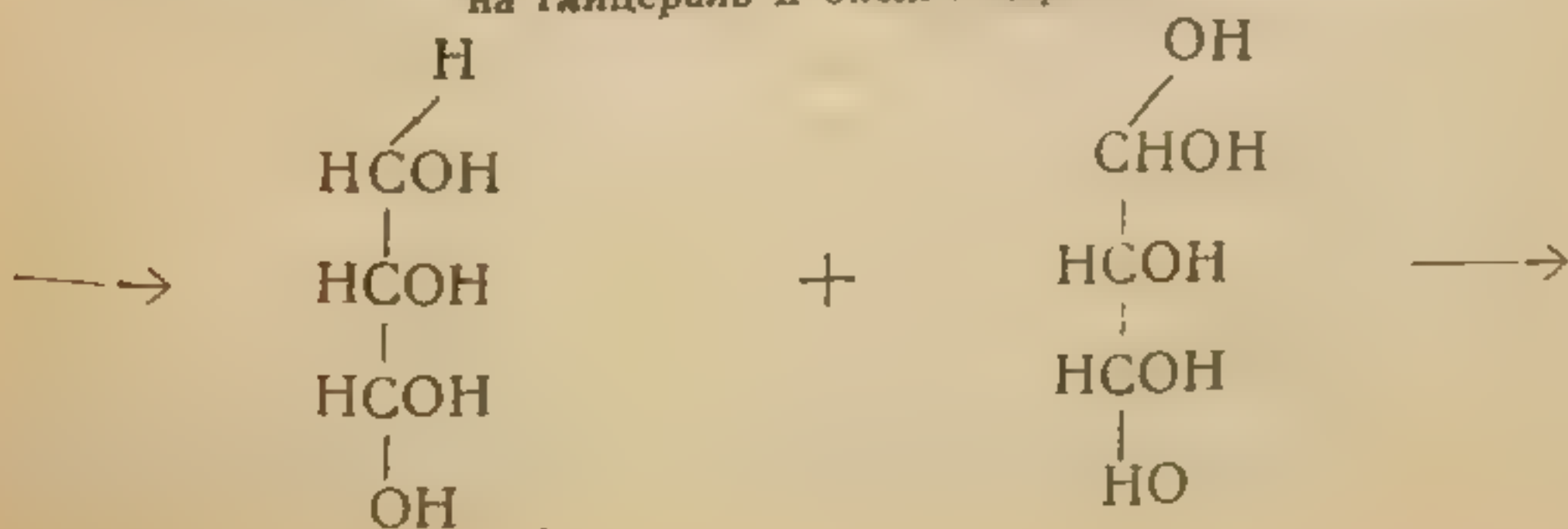
12. Дисмутация, или внутримолекулярная перегруппировка. Ферментационный процесс осуществляется: 1) за счет химических потенциалов ферментируемого субстрата (глюцида того или иного строения и конфигурации); 2) вследствие определенной биодинамической индукции, вызывающей в субстрате ряд последовательных, один другого стимулирующих или ингибирующих распадов, по типу автокаталитической инерции цепных реакций; 3) вследствие „раскрытия“ ферментируемой молекулы, делающей ее восприимчивой к воздействию определенного фермента, т. е. после общего очертания ферментативный процесс характеризуется, с одной стороны, как серия оксидоредукций или сопряженных окислительных и восстановительных реакций, а, с другой стороны, как известное равновесие между состояниями деградации и ретроградации, между продуктами динамического распада и динамического синтеза. Согласно Neuberg'у, десмолиз молекулы глюкозы происходит после предварительной ее дегидратации и образования неопределенного соединения.



(Присоединение $2H_2O$ и разрыв между 3 и 4 углеродами)



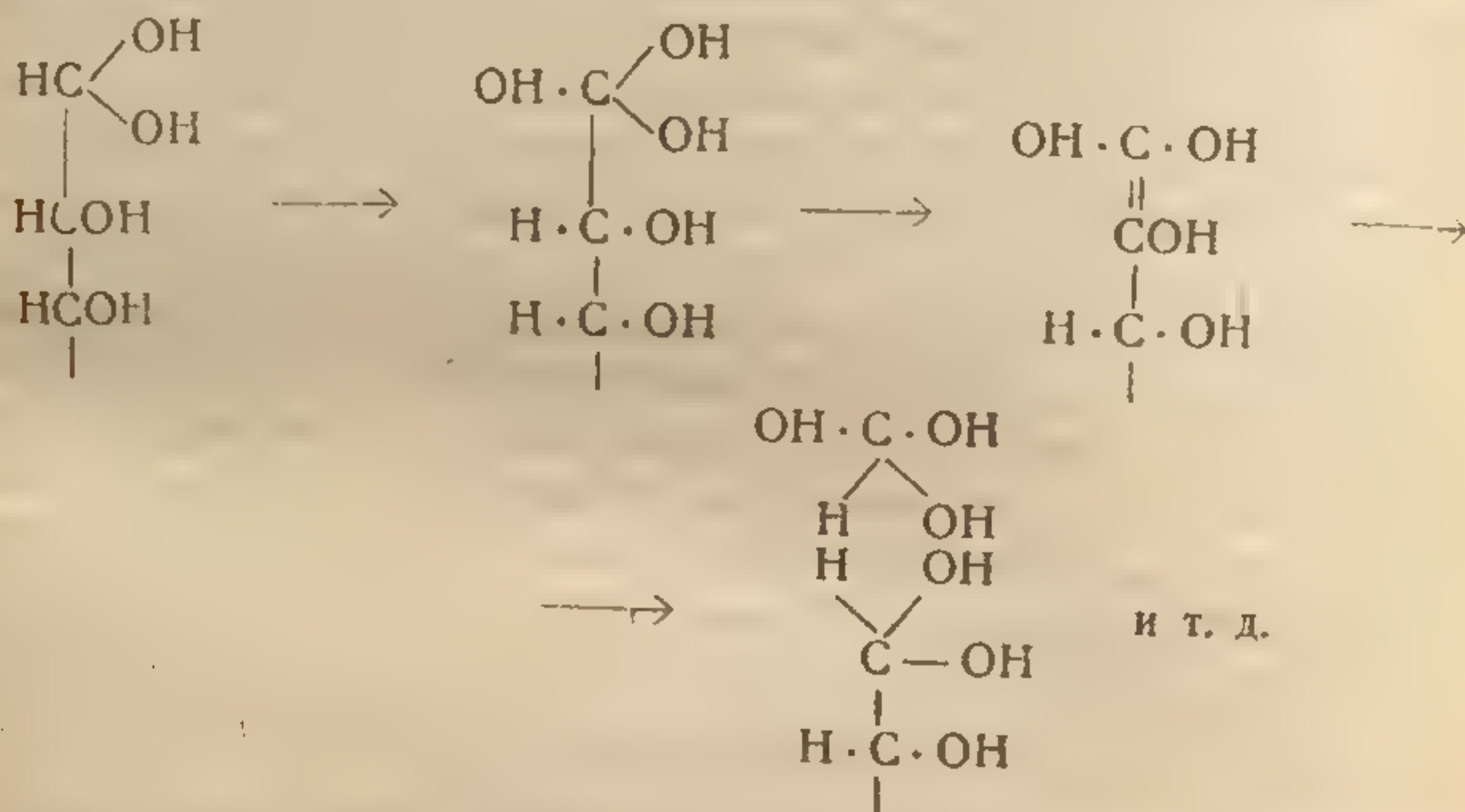
альдоль метилглиоксала, превращающийся при присоединении $2H_2O$ в гексагидроксибензол, затем расщепляющийся на глицераль и оксиглицераль.



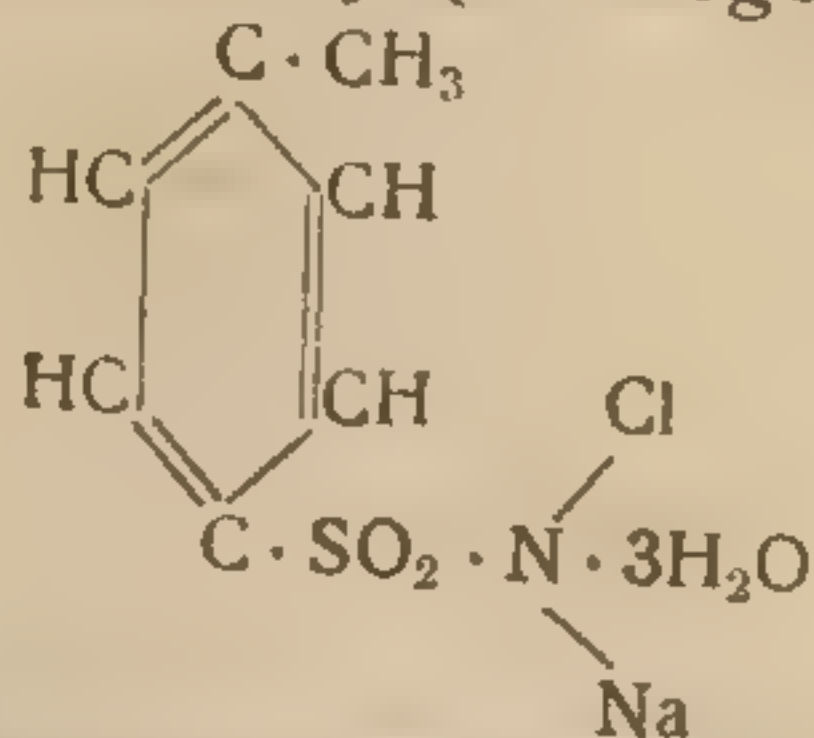


32. Химическое воспроизведение продуктов ферментации.

Раствор пироглосфорного железа по прибавлении щелочного алкалифосфата после активирования его кислородом воздуха способен при 18° окислять до воды и CO₂ глюкозу, арабинозу, фруктозу, маннозу, маннитол, α-метилманнозид¹⁾; этот процесс совершается посредством предварительной энолизации, согласно теории Neff'a.



Присутствие фосфата вызывает энолизацию; степень окисления есть функция энолизации. Альдегидная группа окисляется в муравьиную кислоту и в низший сахар или в кетоальдегид; последний далее окисляется в кислоту, а она дает снова муравьиную кислоту и низший сахар и т. д. до полного превращения глюкозы в CO₂ и воду (E. Degering и F. Upson)²⁾.



Хлорамин.

Хлорамин³⁾ (паратолуолсульфохлорамиднатрий) расщепляет в щелочной среде глюкозу количественно на уксусную кислоту, CO₂ и воду. Глюкоза сначала расщепляется на две частицы метилглиоксаля, который окисляется до пирувиновой кислоты; последняя распадается на ацетальдегид и CO₂, и ацетальдегид окисляется в уксусную кислоту. Глюкоза в присутствии NaClO распадается точно таким образом, как и при алкогольном брожении (B. Vleuger и W. Braun).

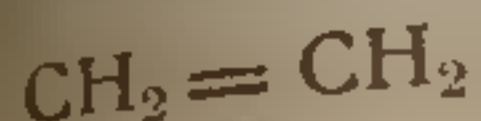
¹⁾ Lieb. Ann. 303, 204 (1914).

²⁾ Journ. Biol. Chem. 94, 423 (1931).

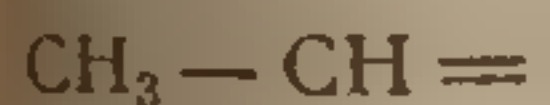
³⁾ Хлорамин является средством против горчичного газа, который он легко разрушает.

Пирувиновая кислота
уксусную кислоту
глюкозы не толь
но можно их
Этиловый спирт
Этиленовое э
посредство эт
спирта воды на сп
Этилен становитс
доступным, так как
Этилен может б
для чего н
100 литров
куб. метров ацет

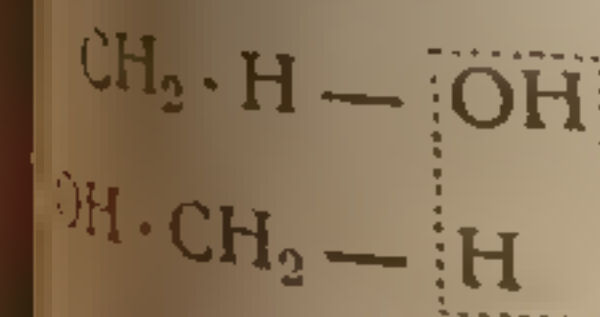
Глицерол, получ
и при окисле
(Ida Neuberg)



При карбидном
спирты или сивушн
CH₃ — CHO



Водяной газ (с
парах рт
соответствую
спирт (метанол), а
голи.



При взаимодей
и высок
гидов, кетон
получил 1 кг изоб
Из крекинг
этиленгли

Из метана,
имеющий био
мощи конверс

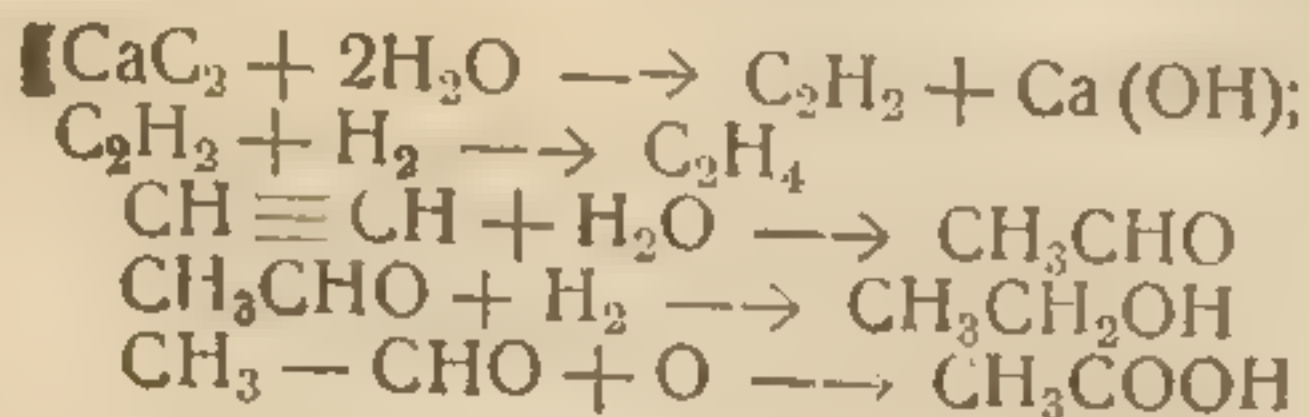
¹⁾ Biochem
²⁾ F. P.
³⁾ DRP 107
⁴⁾ Франц

Пирувиновая кислота количественно распадается при действии хлорамина на уксусную кислоту и CO_2 . Можно получить продукты алкогольного брожения глюкозы не только без участия энзима и при помощи химических реактивов, но можно их получить даже без наличия глюкозы.

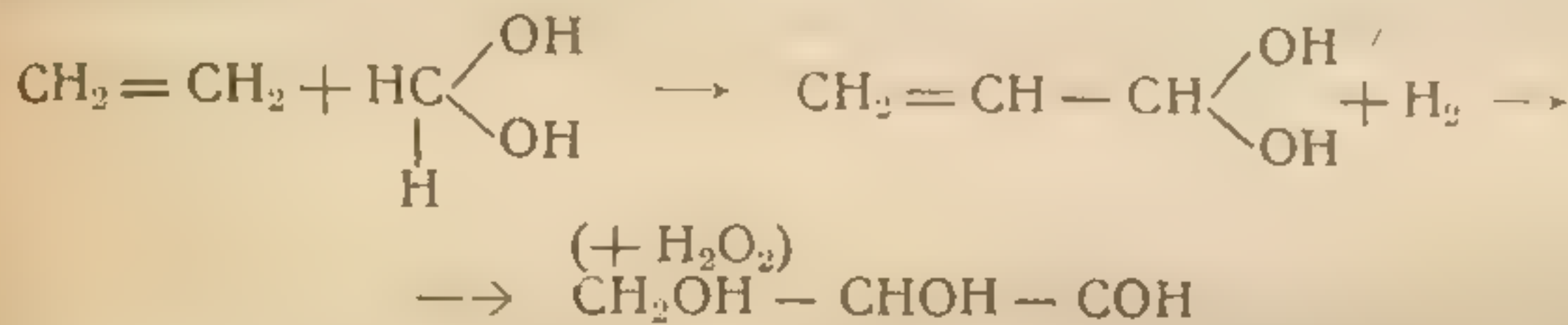
Этиловый спирт добывается из этилена, находящегося в светильном газе, через посредство этил-серной кислоты: $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HSO}_4$, которая распадается при действии воды на спирт и H_2SO_4 .

Этилен становится наряду с другими непредельными углеводородами, весьма доступным, так как образуется при парафазном крекинге нефти.

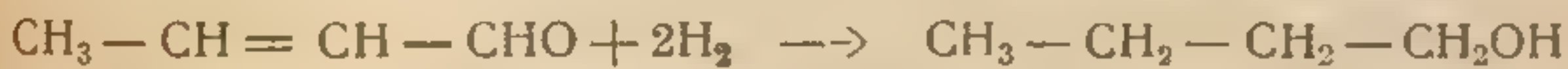
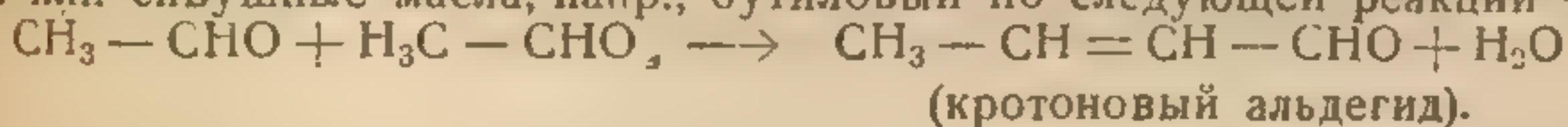
Этилен может быть также получен из ацетиленов, а последний из карбида кальция, для чего нужны только уголь, известь и дешевая гидроэлектрическая энергия. 100 литров спирта получается из 200 кг карбида кальция, отвечающих 70 куб. метров ацетилена.



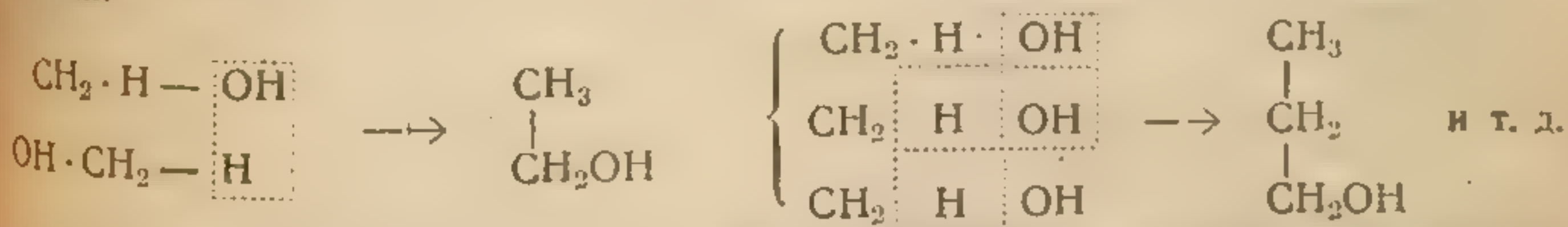
Глицерол получается из ацетилена, при конденсации этилена с формальдегидом и при окислении полученного акролеина с HClO_4 в глицериновый альдегид (Ida Neuberg) ¹⁾.



При карбидном получении этилового спирта образуются также высшие спирты или сивушные масла, напр., бутиловый по следующей реакции ²⁾:



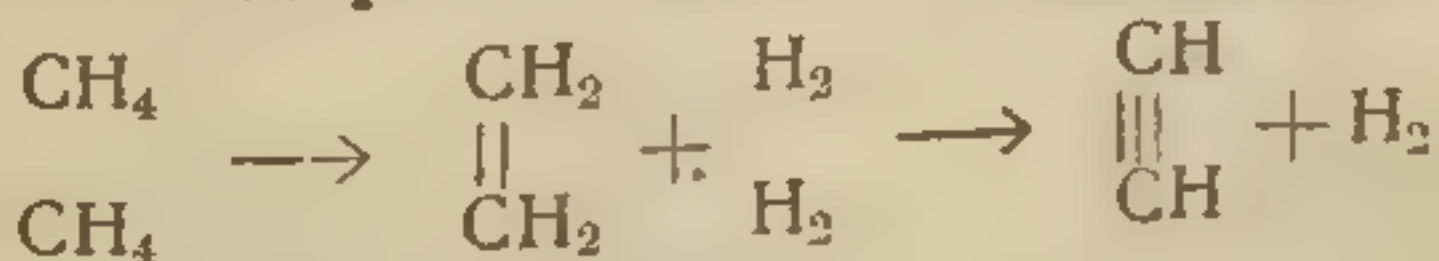
Водяной газ (смесь CO и H_2) при действии облучения и электрического разряда в парах ртути дает выход муравьиного альдегида в 77% ³⁾. В присутствии соответствующих катализаторов водяной газ превращается в метиловый спирт (метанол), а также этиловый, пропиловый, бутиловый и амиловый спирты.



При взаимодействии CO и $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ в присутствии щелочи и при высоком давлении и высокой температуре образуются кислоты и смесь спиртов, альдегидов, кетонов (синтолы); Patart ⁴⁾ таким способом (при бергенизации угля) получил 1 кг изобутилового спирта из 3 кг угля.

Из крекинг-газов, содержащих непредельные углеводороды, были получены этиленгликоль, пропиленгликоль и т. п.

Из метана, представляющего собою природный газ, часто имеющий биогенное происхождение, можно получить при помощи конверсии водород, этилен и ацетилен.



¹⁾ Biochem. Zeitschr. **280**, 105 (1927).

²⁾ F. P. Hilditch. Catalytic processes in applied Chemistry.

³⁾ DRP 407 837.

⁴⁾ Франц. патент 649 295.

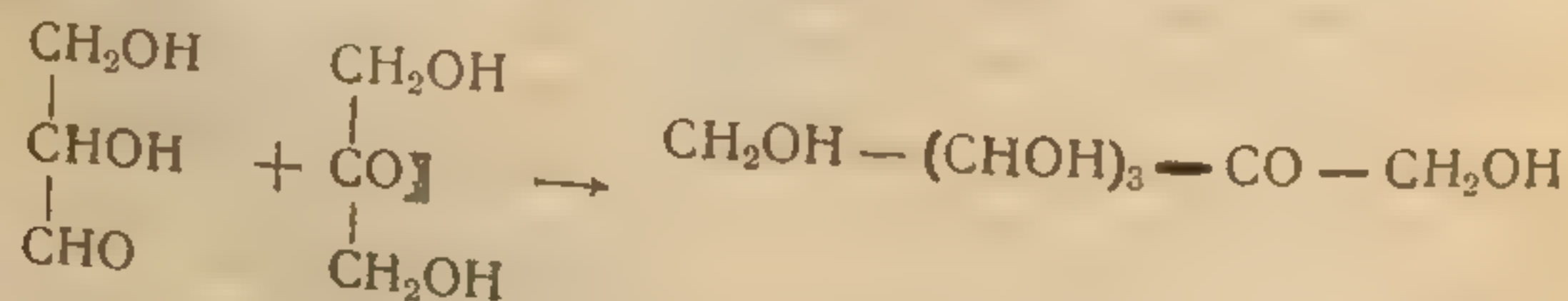
Метан, составляющий значительную часть природных газов Дагестана, Грозненского, Бакинского, Дербентского, Майкопского и др. районов и находящийся в количестве около 6,5 миллиардов кубометров, может служить не только топливным целям, но и для бездоменного получения железа, синтеза метанола, формалина, этилового спирта, ацетилена. На Керченском полуострове находится газоносная площадь в 1000 кв. километров, с запасом газов в 800 миллиардов куб. метров. Керченские газы принадлежат к группе так называемых сухих газов, т. е. бедных тяжелыми углеводородами. Газ из газового фонда у Борзовки содержит 95% метана.

Природный метан может быть использован для получения водорода и синтеза аммиака. На заводе компании Шелл в Калифорнии около Сан-Франциско перерабатывается газ, состоящий из 85% метана, 12% этана и 3% высших углеводородов. Газ подвергается термическому разложению при 900° в замкнутом цикле и распадается на углерод и водород с примесью CO (5%) и CO₂ (0,5%), смолы, бензола, нафталина, ацетилена, этилена. Нафталин и смолы удаляются посредством промывки газа и масляных скруберах; CO₂ и бензол отмываются водой и маслом под давлением, и затем щелочами. Наконец, газ проходит установку Линде, где конденсируются все газы, кроме водорода¹⁾.

Из метана можно получать в производственном масштабе не только все продукты, образующиеся при ферментациях глюкозы, но и огромное число органических соединений.

33. Первичный синтез глюкоидов.

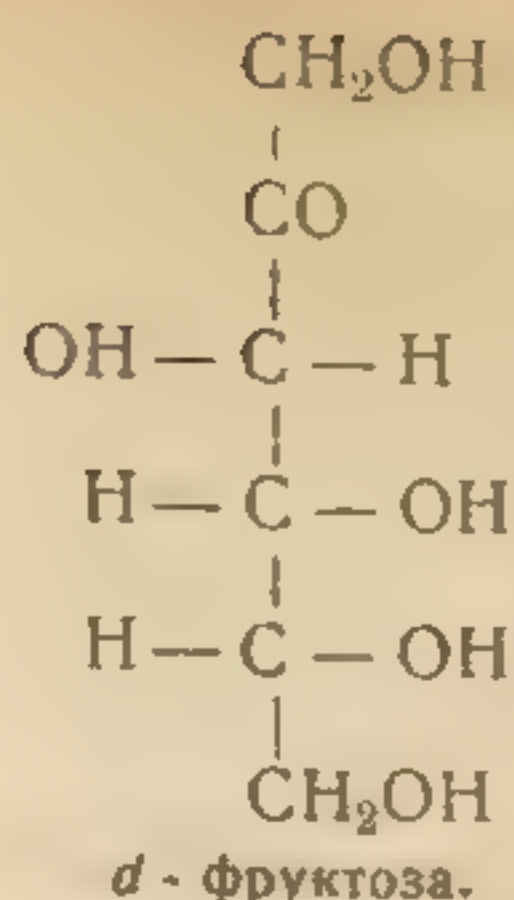
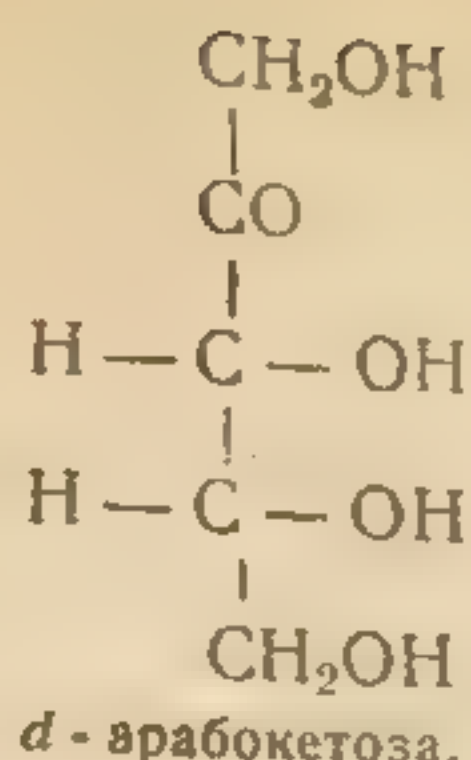
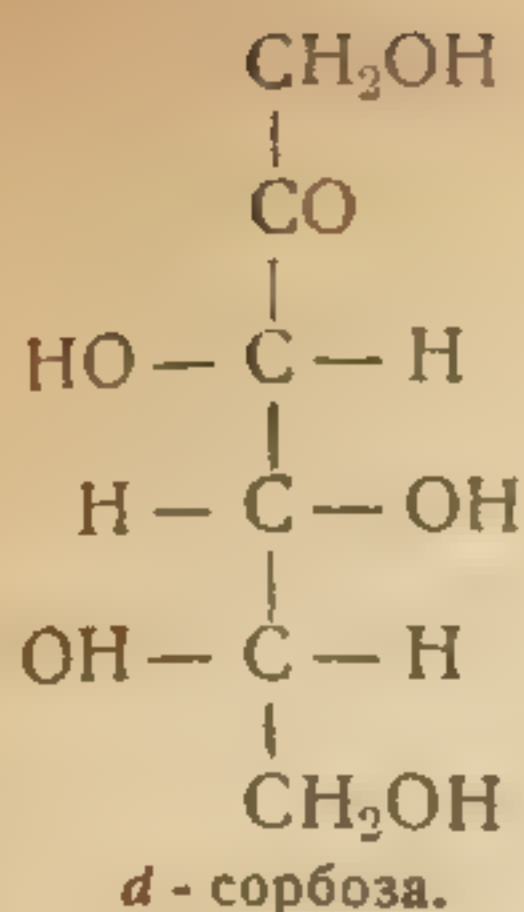
Исходя из метана и полученного из него формальдегида возможно получить сахараиды. При нагревании формальдегида и Ca(OH)₂ образуется сироп, обладающий свойствами глюкоидов, так называемая формоза (Бутлеров). С Ba(OH)₂ и дибромидом акролеина. E. Fischer и Tafel получили смесь двух веществ, которые они назвали α и β-акрозами. Они были также получены при альдольной конденсации глицеринового альдегида и дигидроксиацетона:



Нагревание гликолевого альдегида в вакууме при 100° приводит также к α-акрозе (Fenton)²⁾ которая представляет собою dl-фруктозу. Küster и Schöder показали, что β-акроза является dl-сорбозой и включает арабокетоу.

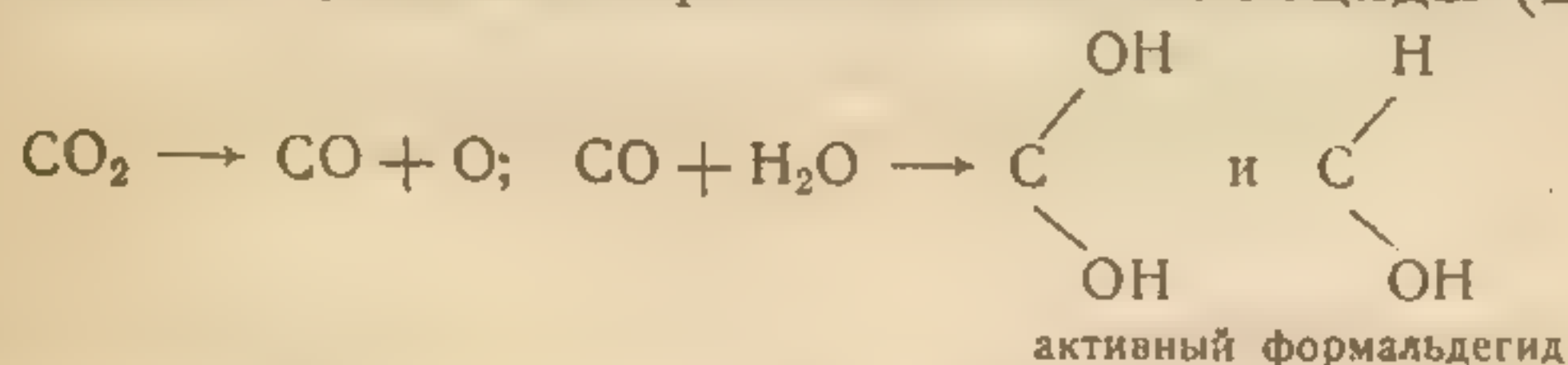
¹⁾ Chemical and Metallurgical Engineering, 1931.

²⁾ A new synthesis in the Sugar Group; Journ. Chem. Soc., London. 71, 375 (1897)

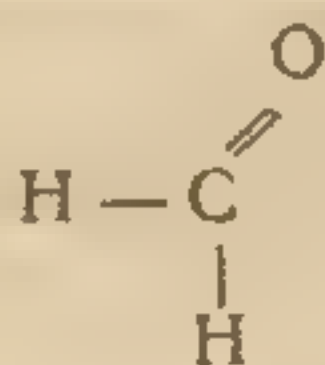


Кроме того в акрозах обнаружены глюкоза, манноза, гликолевый альдегид, кетотриоза, тетрозы, кетопентозы, метогексозы, альдозы. (G. Emschwiler)¹⁾.

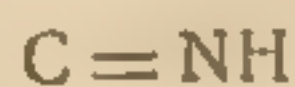
Под влиянием ультрафиолетового света CO_2 превращается в CO , которая с водою дает активный формальдегид, полимеризующийся затем в условиях фотосинтеза в глюкоиды (Baly)²⁾.



Обыкновенный формальдегид имеет строение



тогда, как в активном формальдегиде углерод двухвалентен, как и в CO или в карбимиде



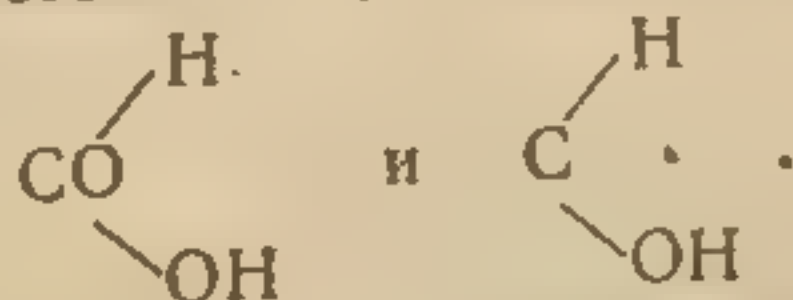
или цианистом водороде.

Синтетический сахар, полученный Baly, не является α или β -акрозой, а состоит на 26,5% из альдоз.

Возможность образования формальдегида из CO_2 и воды доказана синтезом *in vitro* (Fenton).

Под влиянием коротких волн ртутно-кварцевой лампы CO_2 распадается на кислород и формальдегид, а при действии более длинных волн происходит полимеризация образовавшегося формальдегида (Baly).

Суспензии карбонатов алюминия, цинка, магния, никеля, кобальта при облучении светом молибденовой лампы приводят к возникновению формальдегида, причем CO_2 редуцируется в CO , а затем CO с водою дает



Klein и Werner³⁾ изолировали формальдегид из листьев на стадии ассимиляции.

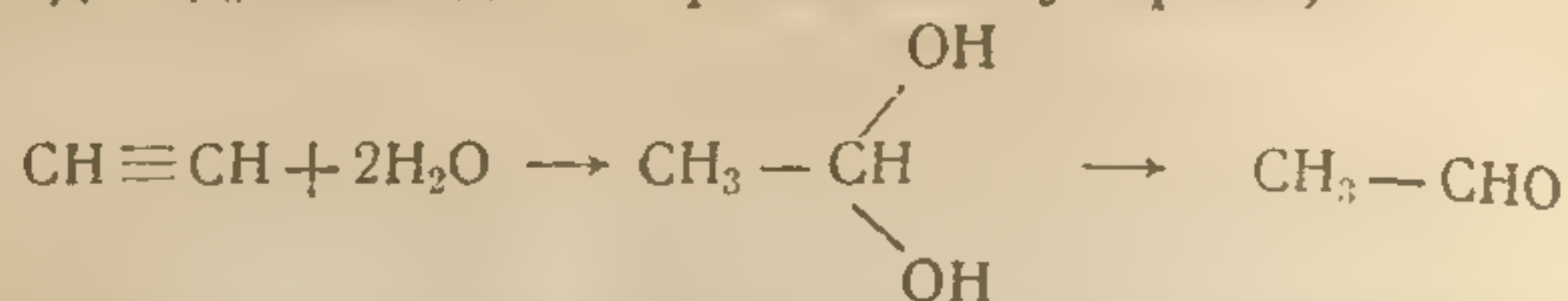
¹⁾ Biochem. Zeitschr. **291**, 492 (1930).

²⁾ Фотохимический синтез глюкоидов. Bull. soc. chim. France (4) **49—50**. 1167. (1931). Conférence; R. A. Gortner. Outlines of Biochemistry. New York. 1929. Zeitschr. physiol. Chem. **141**, 110 (1924); Ind. Eng. Chem. **16**, 1016 (1924). Science, **68**, 364 (1928).

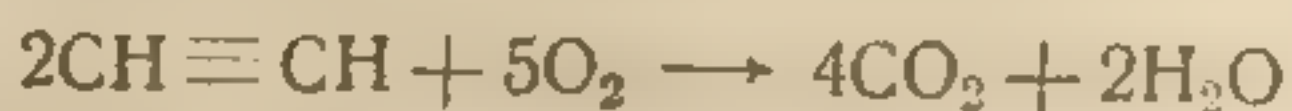
³⁾ Biochem. Zeitschr. **168**, 361 (1926).

Пары формальдегида в темноте усваиваются зелеными растениями и ведут к обогащению их крахмалом (Weiding и Sabalitschka)¹⁾.

Mycobacterium lacticola осваивает ацетилен, превращая его в ацетальдегид, на подобие реакции Кучерова,



или сжигает ацетилен полностью до CO_2 и воды при наличии кислорода:



Наряду с этим ацетилен служит для построения бактериального белка как источник углерода (L. Birch и Hirschfeld)²⁾.

34. Промышленные ферментации глюкоидов.

Промышленные ферментации глюкоидов помимо разнообразных брожений, о которых было упомянуто выше, находят себе особенно широкое применение в хлебопечении и в винокурении.

Поскольку зерно является сырьевым материалом для обеих областей промышленного использования глюкоидов, мы должны коснуться участия его энзимов при хранении и обработке его. Так как зерно представляет собою живое образование, способное к прорастанию, т. е. таящее в себе потенцию жизни, оно должно испытывать перманентные (беспрерывные) изменения, связанные с дыханием. Трата вещества составляет на 1000 кг однако всего 0,5 г в сутки; в случае же плохой просушки зерна потеря его веса может достигать 1 кг в сутки на тонну. Если уничтожить энзимы зерна действием высокой температуры, то при размоле оно дает „мертвую муку“, непригодную для питания, обладающую весьма плохими пекарными свойствами. В процессе тестомешения из белков муки, под влиянием находящихся в ней энзимов, образуется клейковина. Мертвые сорта муки не способны образовать клейковины и теста, а превращаются в глинистую массу, неспособную удерживать пузырьков углекислого газа при хлебопечении. Избыточное содержание энзимов, однако, является вредным, ибо производит протеолитическое разжижение клейковины, что ухудшает качество хлеба. Наличие оксидаз в ржаной муке вызывает потемнение хлеба. В ржаной муке обнаружен трифруктозан $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$, глюкоид, который не встречается в пшеничной, маисовой, рисовой, овсяной, ячменной и другой муке (J. Tillmans). У злаков на всех стадиях развития наблюдается отсутствие декстринов или глюкоголозидов, но встречаются фруктоголозиды (левулозаны), обладающие левым вращением. Исключение составляют овес, ячмень и рожь. При расщеплении граминоголозидов и тритиковоголозидов образуется только фруктоза, а не глюкоза (de Cugnac); дрожжевая сахараза расщепляет только граминоголозиды.

Хлебопекарные качества пшениц зависят в значительной степени от количества и природы находящихся в них глюкоидов.

¹⁾ Biochem. Zeitschr. 172, 45, 176, 210 (192).

²⁾ Zentrbl. Bakt. 86, 11. Abt. № 5/7, 113 (1932).

Кроме того
тельной степе
клейковины, о
состава. В тве
ковины более
Из 1500 г тве
ковины. Селек
свойств сравн
пшеницы изм
твердых пше
растяжимое
представляющ
макаронными
из мягких пш
способность
„слабая клей
типов клейко
ной структу
различным с
ковины такж
системы, тем
определенны
Клейкови
липидов, глю
тона состав

При отм
адсорбирую
из нативных
особых энз
если муку
Главнейшие
тенина, или
Альбумины
раствором
адин отлич
(до 40%).
а глутенин
промывани
баритовом
к общему

¹⁾ Глиади
содержит 17,6
43,66%, окси
силов — 5,5%
0,68%, азота
в свободном
Chem. 28
обнару

35. Клейковина или клебер.

Кроме того хлебопекарные качества пшеничной муки в значительной степени зависят от количества находящейся в ней клейковины, от ее физико-химических свойств и ее химического состава. В твердых пшеницах (*Triticum durum*) содержание клейковины более высокое, чем в мягких пшеницах (*Triticum vulgare*). Из 1500 г твердой муки получается в среднем около 200 г клейковины. Селекционные сорта обнаруживают понижение пекарных свойств сравнительно с обычными; в зависимости от сорта и типа пшеницы изменяются также свойства клейковины. Клейковина твердых пшениц мало пригодна для хлебопечения, она дает мало растяжимое тесто и очень хороша для макаронных изделий, представляющих собою консерв теста; она обладает хорошими макаронными и плохими хлебопекарными свойствами. Клейковина из мягких пшениц или „сильная клейковина“ обладает большей способностью гидратации, чем клейковина твердых пшениц или „слабая клейковина“. А. Gortner признает существование двух типов клейковины, отличающихся особенностями своей коллоидной структуры, и считает, что эти отличия не обусловлены различным содержанием электролитов. Химический состав клейковины также не безразличен для ее поведения как коллоидной системы, тем более, что изоэлектрическая точка связана с наличием определенных химических группировок в белках клейковины.

Клейковина представляет собою коллоидный комплекс белков, липидов, глюкоидов и минеральных солей. Согласно данным Портона состав клейковины следующий:

Белки . . .	80,91 %	Глюциды . . .	9,44 %
Жиры . . .	4,90 %	Зола . . .	2,48 %

При отмывании теста от крахмала жиры, находящиеся в муке, адсорбируются клейковиной, которая, повидимому, происходит из нативных белков муки путем их преобразования под влиянием особых энзимов. Клейковина может быть получена без жира, если муку предварительно обработать эфиром (M. Peligot). Главнейшие протеины клейковины состоят из глина и глутенина, или глутелина, и также имеются альбумины и глобулины¹⁾. Альбумины муки отмываются водою, глобулины извлекаются раствором соли, глиадин растворяется в 70% спирте. Глиадин отличается высоким содержанием глутаминовой кислоты (до 40%). Повидимому, глиадин является натуральным белком, а глутенин — продуктом его вторичного изменения в процессе промывания теста. Глутенин может быть легко определен по баритовому способу Осборна. Отношение количества глутенина к общему количеству белка служит для характеристики муки.

¹⁾ Глиадин, полученный из алейронатной муки по способу H. B. Vickery содержит 17,6% азота, аспарагиновой кислоты — 9,77%, глутаминовой кислоты — 43,66%, оксиглутаминовой кислоты — 7,70%, амидо-азота — 4,10%, азота карбоксилатов — 5,50%, азота аргинина — 3,14%, азота гистидина — 3,35%, азота лизина — 0,68%, азота диаминового — 0,26. 24,1% общего количества азота выделяется в свободном виде, в виде аммиака. K. Felik и H. Reidl. Zeit. Physiol. Chem. 295, II (1932). При трипсическом переваривании глиадин в нем были обнаружены пирроловые производные (A. Poncato).

Химический состав (в процентах) глутелинов из твердой и из мягкой пшениц различен (F. Csonka)¹⁾.

ТАБЛИЦА 54.

Аминокислотный состав глутелина.

	Цистин	Триптофан	Тирозин
α -глутелин из твердой пшеницы . .	1,190	2,24	5,69
α -глутелин из мягкой пшеницы . .	1,350	2,12	5,07
α -глутелин из ржи	0,753	1,80	4,49
α -глутелин из ячменя	0,904	0,40	3,70
глутелин из риса	1,170	1,76	5,79
глутелин из овса	0,805	1,85	4,43

Новую характеристику клейковинных протеинов или клебер-протеинов дают R. M. Sandstedt и M. I. Blish²⁾. Для полного диспергирования, без утраты физических и химических свойств мучных протеинов, надлежит свежее-промытый клебер перенести в 0,1 норм. уксусную кислоту и затем прибавить NaCl для предохранения от коагуляции. Путем постепенного понижения температуры раствора до минус 12°, производят последовательное осаждение ряда фракций.

Клебер-протеины состоят из следующих фракций: 1) глиадиновая; 2) глутениновая; 3) мезониновая. Последняя составляет 25% клебера; она менее растворима в спирте и дает прозрачный золь в спиртовом растворе уксусной кислоты.

Американские химики показали, что отношение между глиадином и глутенином мало варьирует у различных сортов пшеницы. Различия в содержании глутена (клейковины) и в пекарных свойствах муки нельзя отнести на взаимоотношения между белками.

Глутен не является простой смесью глиадина и глутенина, но продуктом, образовавшимся посредством электрического взаимодействия между обоими белками. Эта смесь неразделима методами анализа³⁾, и истинное отношение глиадина к глутенину не может быть установлено⁴⁾.

Уклонение от закона аддитивности свойств при разных p_H указывает, что существует взаимодействие между обоими белками; комплексообразование обусловлено различными зарядами компонентов т. е. глиадина и глутенина.

В определенной области p_H свойства бинарной протеиновой системы глиадин-глутенин не являются свойствами чисто физической смеси, но являются комплексными, основанными на электрических соотношениях.

¹⁾ Journ. Biol. Chem. **97**, 281 (1932), P. Pelschenke. Archiv f. Pflanzenbau. Abt. A. **5** № 1. 1930.

²⁾ Cereal Chemistry **10**, 359 (1933).

³⁾ Определение глиадина по E. Fleurent см. E. Berliner. Zeit. des Mühlenwesens. **6**, 57 (1929).

⁴⁾ H. L. Bungenberg de Jong. Transact. of the Faraday Society. **28**, 798 (1932). Journ. Soc. Chem Ind. **52**, 391 (1933).

Комплекс глутенином (клейковина).
Пекарная смесь из их составом иной p_H и бул. Ржаная мука крахмал ржаной. Оба эти вещества требуют для последней приготовления ржаного хлеба до 14 часов. В последнем приготовлении завершается процесс происходит пр. бактерий. В увеличению и приготовления.

36. Г

Современные зерна в 72 — вещества (эндостостоящих из чатки.

При помоле зерна. Если сством промышленности значительно на 10%, а та

Пекарные к азоту в ней равно 2,56% до 87,6 и в

¹⁾ Kent J. Blish и (клейковины). кислота) Forston. Там же 425 (1911) (1933) D. Jo M. Neuman T. B. Osborn Chemistry of 1927. Boupanaire. Mac R. Guille (1934)

²⁾ Comp

Комплекс глиадин-глутенин можно сравнить с натуральным глутеном (клейковиной-клебером).

Пекарная способность муки обуславливается составом и физико-химическими свойствами клейковины, количеством белков и их составом и свойствами, диастатической силой муки, величиной p_H и буферностью теста ¹⁾.

Ржаная мука в отличие от пшеничной не имеет клейковины; крахмал ржаной муки обладает более высоким удельным весом. Оба эти обстоятельства приводят к тому, что ржаное тесто требует для выпечки более продолжительной ферментации. Последняя производится на квасах и опарах, причем для созревания ржаного теста требуется не менее 10 часов, а иногда и до 14 часов.

В последнее время предложен новый безопасный способ приготовления ржаного хлеба, причем процесс брожения завершается в 2 или 3½ часа. Комбинированная ферментация происходит при помощи культурных дрожжей и молочнокислых бактерий. В тесто можно вводить заварки, способствующие увеличению припека, что не удается при обычном способе приготовления ржаного хлеба.

36. Пекарные свойства пшеничной муки.

Современный процесс помола пшеницы дает выход муки из зерна в 72—75%, тогда как содержание в зерне мучнистого вещества (эндоспермы) составляет 83%. В отрубях остается 25%, состоящих из 10% эндоспермы (белки и глюциды) и 15% клетчатки.

При помоле удаляют зародыш (алейрон) и все пять оболочек зерна. Если до размолота освободить зерно от оболочек посредством промывки, обработки в оголительной машине и в шелушильной машине и, наконец, посредством провеивания, то можно значительно упростить технику помола и повысить выхода муки на 10%, а также улучшить качество муки (метод Шехтмана).

Пекарные свойства муки ухудшаются, если отношение серы к азоту в ней становится более высоким. Если S равно 0,173%, а N равно 2,56%, то $\frac{0,173}{2,56} \times 1000 = 67,6$. Это отношение поднимается до 87,6 и выше (R. Guillemet и G. Schell) ²⁾.

¹⁾ Kent Jones. Modern cereal chemistry. Liverpool. 1927 K. Mohs. Mehlchemie. Blish и Sandstedt. Cereal Chem. 3, 144 (1926) (способ получения клейковины). H. Dakin. Biochem. Journ. 13, 398 (1919) (гидроксиглутаминовая кислота) Foreman. Там же. 8, 463 (1914) (дикарбоксильный метод). Kingston. Там же. 18, 1070 (1924). Osborne и Guost. Journ. biol. Chem. 9, 425 (1911) (расщепление глиадина). H. Kuhl. Chem. Zeitung. 57, 34, 333 (1933) D. Jones и R. Wilson. Cereal Chem. 5, 473 (1928). Frankfurt, 1927. M. Neumann. Brotgetreide und Brot. Berlin. 1929. Cereal Chem. 9, 560 (1932). T. B. Osborne. The Proteins of the Wheat Kernel 1907. C. H. Baily. The Chemistry of Wheat Flour 1925. D. W. Kent-Jones. Modern Cereal Chemistry 1927. Bouteux. Le pain et la panification. Robler Perez. La fermentation panaire. Madrid. M. Варакин. Зерно и продукты его переработки. 1932. R. Guillemet, C. Schell и P. le Fur. Comp. rend. Ac. Sc. 198. 1083 (1934)

²⁾ Comp. rend. Ac. Scienc. 196, 1052 (1933).

Протеины пшеничных отрубей состоят из альбуминов (20,1%); глобулинов (14,3%); проламинов (12,4%); глютенина (23,5%) и из белков нерастворимых в 0,2% NaHO (20,0%); кроме того, в отрубях содержится 9,7% непротеиновых азотистых веществ. Мука содержит 0,15% глюкозы, 1,5—3,0% мальтозы и 1—2% сахарозы; раффинозы она не содержит. 70% сахара превращается в спирт. На одну тонну муки при хлебопечении теряется в среднем от 6,6 до 9 кг спирта. Горячий хлеб содержит около 16 куб. см. спирта в кг, остывший около 9 куб. см спирта.

Левинсон предложил способ более рационального использования пшеницы, путем осахаривания трудноизвлекаемых частиц эндоспермы при помощи солода. Сироп отделяют от оболочек и в виде мальтозной патоки примешивают к обычной муке¹⁾.

Сироп содержит мальтозу и декстрин. Этот способ повышает коэффициент использования зерен пшеницы и улучшает качество хлеба.

Между содержанием протеинов в зерне и объемом хлеба при выпечке существует тесное соотношение (J. Zinn). C. Baily и Scherword нашли, что с увеличением процента протеина в муке объем хлеба увеличивается по гиперболической кривой²⁾.

Соотношение между содержанием протеинов в русских пшеницах и их хлебопекарной оценкой приведено в следующей таблице.

ТАБЛИЦА 55.

Содержание белка в русских пшеницах и их хлебопекарные свойства³⁾.

Процент белка	Озимые пшеницы		Яровые мягкие пшеницы		Твердые пшеницы	
	Объемный выход хлеба в куб. см	Хлебопе- карная оценка	Объемный выход хлеба в куб. см	Хлебопе- карная оценка	Объемный выход хлеба в куб. см	Хлебопе- карная оценка
11,1—13,0	455	77	—	—	—	—
13,1—15,0	500	79	435	71	330	59
15,1—17,0	490	81	510	80	416	75
17,1—19,0	532	85	496	78	416	77
19,1—21,0	530	84	538	87	369	68
21,0—23,0	534	84	483	80	—	—
свыше 23,0	—	—	380	70	250	53

Озимые пшеницы с увеличением протеина в зерне до 19% показывают улучшение хлебопекарных качеств; с дальнейшим увеличением протеинов подобного улучшения не наблюдается. У яровых мягких и твердых пшениц с увеличением процента белковых веществ улучшение хлебопекарных качеств идет до 21%, а свыше 21%, напротив, имеет место ухудшение. В США и Канаде, вследствие иных климатических условий, выращиваются пшеницы

¹⁾ П. Козьмин и И. Левинсон. Американские помолы. П. Козьмин и И. Левинсон. Американское рифление вальцевых катков. — Э. Саймон. Физические основы мукомольного производства.

²⁾ Bull. Soc. Chim. Biol. 13, 125, (1931).

³⁾ К. Чинго-Чингас. Мукомольные и хлебопекарные особенности сортов пшениц СССР. Ленинград, 1931. K. Schmorl. Mehlchemisches Lehrkursus, Leipzig, 1930.

менее богатые протеином, чем в СССР; исключительно высокие качества русской пшеницы открывают ей широкие возможности на мировом рынке. Хлебопекарная оценка муки производится по видоизмененной формуле Sanders'a

$$X = \frac{2a + 3b + c + d + 5e + f + 3g}{20},$$

где c — объем хлеба из 100 г муки в процентах, a — припек, d — внешний вид хлеба по стабильной шкале, b — водопоглотительная способность хлеба, e — пористость хлеба, по стобалльной шкале, f — отношение высоты хлеба к его диаметру, g — цвет мякиша.

Общая хлебопекарная оценка дается в баллах: 90—100 (очень хорошее качество); 80—90 (хорошее); 75—80 (вышесреднего); 70—75 (среднее); 60—70 (ниже среднего) и т. д.¹⁾

37. Энзимы муки и панификация.

Свежесмолотая мука дает хлеб худшего качества, чем мука полежавшая некоторое время. При выдержке муки происходит улучшение качества клейковины. Процесс изменения муки при выдержке называется созревaniem; оно зависит от накопления свободных непредельных жирных кислот, главным образом, олеиновой, образовавшихся вследствие ферментативного расщепления жиров муки. Прибавление к свежемолотой муке олеиновой кислоты сообщает ей свойства созревшей муки.

При замешивании муки с водой белковые вещества (глиадин, глутенин) под влиянием особого энзима муки, так называемой тромбазы, впитывая воду, образуют клейковину (Опарин). Смесь клейковины с крахмалом и жирами муки дает так называемые тесто, обладающее большой водоемкостью; обычно 100 частей муки удерживают до 72 частей воды²⁾.

Содержащийся в муке другой энзим, *диастаза*, превращает часть крахмала муки в мальтозу. Дрожжи, заключающие в себе энзим *мальтазу*, который способен расщеплять мальтозу до глюкозы, перерабатывают часть глюкозы при помощи еще одного энзима дрожжей, а именно зимазы, на спирт и CO_2 . Подъем теста по прибавлении дрожжей представляет собою результат алкогольного брожения глюкозы и выделения газообразной углекислоты, разрыхляющей тесто³⁾.

Но часть CO_2 удерживается тестом в виде эмульсии и, угнетая жизнедеятельность дрожжевых клеток, замедляет брожение. Для удаления CO_2 производят обмин теста, имеющий кроме того задачей более тесное соединение прослоек клейковины и распределение ее в виде равномерной губчатой сетки, проникающей все тесто или так называемую опару.

При хлебном брожении (панификации) происходят глубокие изменения веществ, входящих в состав муки; крахмал отчасти декстринируется, отчасти осаждается. В случае применения закваски, заключающей молочнокислотные бактерии, совершается гидролитическая обработка муки под влиянием протеолитических энзимов. Белковые вещества муки, сами по себе не усвояемые организмом, распадаются до альбумоз, пептонов, пептидов и аминокислот под влиянием энзимов дрожжей и бактерий.

Перед выпечкой тесто, сформированное в виде кусков, должно некоторое время постоять в покое, дабы дрожжевые клетки могли развить свою деятельность и выделить нужное для разрыхления (подъема) количество углекислого газа (так называемая расстойка). Подъем теста не только продолжается в первые моменты пребывания хлеба в печи, но даже усиливается вследствие повышения температуры и жизнедеятельности дрожжей (до 50° внутри хлеба) и

¹⁾ А. Завьялов. Балльная система оценки качества печеного хлеба. «Советское мукомолье и хлебопечение» 1930, № 12, стр. 20.

²⁾ Водные вытяжки из пшеничной муки ядовиты для дрожжей (*Лекур*). Слабые кислоты извлекают из дрожжей вещества ядовитые для *Vac. coli*.

³⁾ Л. Ауэрман. Пшеничный хлеб. 1929; Л. Лялин. Советское мукомолье и хлебопечение. 1927 № 6.

прекращается вследствие выделения паров спирта и CO_2 ; в свежем хлебе содержится этилового спирта от 0,2 до 0,5%.

При увеличении температуры внутри хлеба свыше 50° начинается клейстеризация крахмала, при чем вода, нужная для клейстеризации, берется от клейковины, которая после обезвоживания коагулирует и затвердевает в виде тончайшей сетки; в ней помещаются набухшие в воде клейстеризованные крахмальные зерна. В процессе выпечки хлеба внутри мякиша температура не достигает 100° , тогда как поверхностный слой хлеба нагревается до 230° и постепенно высыхает и корку, имеющую вследствие пригорания декстринов желтоватую или коричневую окраску.

Мальтоза испытывает под влиянием нагрева карамелизацию и окрашивает корку хлеба в бурый цвет. Глянцевитость корки обуславливается равномерным распределением слоев декстрина и достигается периодическим смачиванием горячего хлеба водою. Во время выпечки хлеб теряет часть воды, углекислоты и спирта, этот упек колеблется в пределах от 8 до 25%. С другой стороны, значительная часть воды, прибавленная к муке, остается в хлебе после его выпечки и составляет так называемый припек, который составляет до 30% и более. При выпечке хлеба пентозаны превращаются в фурфураль, имеющий запах свежес выпеченного хлеба.

Черствение хлеба обусловлено нарушением равновесия между коллоидами (крахмалом, декстрином, белками) и водою. Это равновесие сохраняется при температурах ниже минус 10° и выше плюс 60°C . При температурах от минус 10° до плюс 60° это равновесие нарушено, и вода выходит из равновесной системы. Если хранить хлеб в закрытом сосуде при плюс 60° или при минус 10° , то он практически не поддается черствению, как показали Кац, а также Фершаффельт и Шилов¹⁾.

Заводское хлебопечение.

Хлебопечение, бывшее до недавнего времени мелким промыслом, сосредоточивается в настоящее время в крупные механизированные хлебозаводы, производительность которых достигает до 300 000 килограмм печеного хлеба в сутки.

Процесс приготовления хлеба на хлебозаводе состоит в 1) приготовлении опары, 2) замесе теста, 3) перебивке теста, 4) разделке и 5) выпечке.

Схема приготовления теста, например, на Ростовском хлебозаводе следующая²⁾:

1. В дежу задается порция жидких дрожжей (28,9 кг) и затем из бункера высыпается первая порция муки (110 кг), заливается водою (75 л); затем прибавляют 250 г прессованных дрожжей (чистая культура), и полученную опару замешивают машиной $3\frac{1}{2}$ минуты.

2. Опара откатывается в камеру для брожения, где пребывает 2 часа 20 мин. при этом происходит первое брожение и подъем опары.

3. Задается вторая порция муки (140 кг), она заливается водою (58 л) при 25°C , всыпается поваренная соль (3,5 кг); тесто замешивается 4 минуты.

4. Тесто откатывается в камеру для брожения, где происходит созревание теста в течение 40 мин. и второе брожение с подъемом до 12,5 см.

5. Перебивка теста на машине в течение 30 секунд.

6. Тесто переводится в третий раз в бродильную камеру на 58 минут.

7. Тесто спускается в делительную машину.

Выпечка на хлебозаводе производится при $235-275^\circ$, в зависимости от сорта хлеба и состава муки (процента помола, природы муки, старости муки и т. д.); продолжительность выпечки для подобного хлеба равна 47,5—54 минутам (при 2 кг веса), для формового хлеба 68—80 минутам.

38. Винокурение³⁾.

Спиртовое брожение.

Добывание спирта при винокурении происходит за счет глюкоидов, сбраживаемых дрожжами или плесенями (глюкоза, фруктоза,

¹⁾ Л. Лялин. Хлеб. 1930.

²⁾ Н. Ильинский и Д. Напырин. Опыт исследования хлебопекарного производства. 1931 г. Th. Ruemele. The colloid chemistry of Wheat gluten Zeit. Untersuch. Lebensmit. 67, 41 (1934).

³⁾ A. Harden и F. Heuley. Biochem. Journ. 23, 230 (1929). А. Лебедев. Ann. Inst. Pasteur 26, 8 (1912). E. Bouland. Biochem. Journ. 23, 219 (1929).

мальтоза, сахароза, инверт, манноза, галактоза). Технически используются преимущественно картофель, зерно, меласса, рис, маис, плоды, ягоды, бураки, отчасти древесные опилки и сульфитные щелока.

Винокуренный процесс, например, в случае применения картофеля, идет следующим образом:

1. Выделение крахмала и оклейстеривание его посредством нагрева с водой свыше 100° (в автоклаве); для сбраживания целлюлозы нужно предварительное "раскрытие" ее (Aufschliessung) посредством кипячения с минеральными кислотами (осахаривание).

2. "Раскрытый" крахмал подвергается осахариванию посредством солода (проростки ячменя), содержащего диастазу или амилазу; при этом декстрины превращаются в мальтозу.

3. Мальтоза подвергается сбраживанию при помощи культурных дрожжей, содержащих зимазу. К бражке прибавляют питательных солей и сернокислого аммония, как источника азота, брожение идет при доступе воздуха (аэрации).

4. Образовавшийся при брожении спирт отгоняется кипячением бражки, затем сырец подвергается дистилляции и ректификации на колонках для отделения этилового спирта от высших спиртов (сивушного масла).

Утилизация отходов сахароварения.

Из 100 кг свеклы (25 кг сухого вещества) получается 14,5 кг сахара т. е. всего 37%.

Жом, или обезсахаренная свекловичная стружка, содержит белковые вещества, жир и клетчатку (21,7%), а также пектиновые вещества. Из последних производится клей, содержащий 52—65% гидратопектина и 17,30% пентозанов. Из жомовой воды может быть, кроме пектина, получена уксусная кислота.

Из мелассы производится ферментативный глицерол, а также, попутно, ацетальдегид, этиловый спирт, триметиленгликоль, цианиды, и наконец 90% молочная кислота (Ю. Жвирблянский).

39. Сущность энзимдействия.

Существует воззрение, что интенсивность энзимдействий не стоит в зависимости от количества энзимной субстанции, а является результатом физического состояния энзимной системы, понимая под ним степень дисперсности, гидратизации и адсорбционной заряженности определенных участков коллоидного образования, которое представляет собою носителя энзимной субстанции.

За последние годы R. Willstätter показал, что энзимные системы при помощи соответствующих адсорбентов (напр., каолина, гидратов окиси алюминия и т. п.) могут быть освобождены от посторонних компонентов, активная субстанция может быть концентрирована на сравнительно небольших количествах адсорбента. Из адсорбатов энзимы могут быть выделены при помощи элюционных жидкостей и затем снова подвергнуты избирательной адсорбации. Повторение адсорбации и элюирования дает возможность в значительной степени усилить активность энзимдействия, т. е. сконцентрировать энзимную субстанцию на малых количествах носителя. Однако стремление изолировать таким образом "энзимную молекулу" не увенчались успехом, повидимому, в виду ее нежизнестойкости вне носителя.

В отношении инвертина (β -фруктозидазы) было выяснено R. Willstätter'ом, что активность этого энзима не зависит от состояния его распределения, она одинакова как в дрожжевом

автолизате, так и в адсорбатах и элюатах. Возможно, что аналогичное отношение обнаруживают и некоторые другие энзимы.

В дрожжевых мацератах находится полипептидаза, связанная с дрожжевым фосфопротеином; она коагулирует вместе с белком при подкислении мацерата. Коагулят этот может быть диспергирован в виде коллоидного золя, при чем от степени дисперсности протеина зависит активность полипептидазы. Активная субстанция не может быть отделена от протеина, как это, например, имеет место для некоторых растительных липаз. Однако, если элюировать каолиновый адсорбат посредством абсолютно нейтрального раствора глицина, то достигается почти полное освобождение энзима от белка и пересадка энзима на глицин.

Активность глициновых элюатов сохраняется весьма долгое время, с другими, же аминокислотами это не имеет места. Активность и длительная сохраняемость активности глициновых элюатов полипептидазы обусловлена теми веществами, которые с ней связаны.

В дрожжевых мацератах энзимная субстанция связана с определенными протеинами, и может быть перенесена на другой носитель, каковым является глицин. Связывание энзима может происходить не только посредством энзимруемого субстрата, но и посредством продукта энзиматического распада этого субстрата.

Если обозначить активную энзимную субстанцию знаком (ZyS), как зимоактивное или зимоагитическое вещество, то в мацерате мы имеем энзимную систему: (протеин + ZyS); и каолинадсорбате — систему (каолин + ZyS); в глициновом элюате (глицин + ZyS).

Связь (ZyS) с носителем может быть или рыхлой или более или менее прочной. Интенсивность энзимодействия в значительной степени зависит от природы энзимоносителя.

Иногда при адсорбции энзимная система испытывает инактивирование, как например, в случае адсорбции панкреатической липазы каолином, но это инактивирование не всегда является следствием разоружения энзима, а может быть обусловлено стерической перегруппировкой энзимных частиц (R. Kuhn).

Энзимные системы, в которых энзимная субстанция (ZyS) вследствие особых свойств носителя трудно отрывается, дислоцируется субстратом от носителя, называются зимостабильными, а легко дислоцируемые субстратом называются зимолабильными. Система (каолин + протеин + ZyS) представляется зимостабильной, а системы (глицерол + ZyS) и (каолин + ZyS) являются зимолабильными.

Причиной усиления активности служит не торможение какими-либо сопутствующими веществами, а переход энзимной субстанции от более рыхлой, к более прочной форме фиксации.

Прибавление к дрожжевым мацератам (настоям) аминокислот или низших полипептидов, например, шелкового пептона, оказывает тормозящее действие на энзим, если концентрация их высока, и стимулирующее действие в случае малой концентрации прибавок, фиксируемых пептидазой.

Активированная дислокация (присоединение) ¹⁾.
В энзимных системах (естественных и искусственных) — изолированных (вызывает денатурацию) — что влечет за собой стичное освобождение носителя.

Так называют дислокации энзимов, активируемых своими свойствами. Папаин представляет собой синтетический энзим, который дислокацией или передачей вообще не способен к субстанции, являющейся полнотой адаптивных вечужеродных.

E. Abderhalden, касающихся энзимоносителя к полипептиду, воззрению, энзимокомплекс образуется при содействии мыльного или эмульгатора. Повидимому, эти агенты действуют с водородными связями с субстратом, действенной и собственной. Совершенно совершенное расщепление.

Wolff считает, что энзимы принадлежат к классу, присоединяющемуся к субстрату при чем определяются физическими группами или биохимическими группами. Энзимы стратного комплекса диссоциируют в продукт биохимического процесса (присоединяется) и может быть характерным.

¹⁾ А. А. А. А.

Активирование энзима обусловлено сменой носителя и является дислокационным (сместительным) активированием (усилением) ¹⁾.

В энзимных системах следует различать генуинные (живые, естественные) носители, каковыми является живая протоплазма, и искусственные носители, вроде различных адсорбентов (поглочителей)—каолина, угля, гидрата окиси железа и т. п. Всякое изолирование энзима, всякая мацерация генуинной системы вызывает денатурацию (искажение) протоплазматических веществ, что влечет за собою автолитический (самочинный) распад и частичное освобождение зимоактивного начала от генуинного носителя.

Так называемые киназы различных энзимов способствуют дислокации энзимной субстанции субстратом и тем самым вызывают активацию энзимдействия. Феномен появления новых энзимных свойств находится в связи с этими взаимоотношениями. Папаин представляет собою пепсиноподобный энзим, но в присутствии синильной кислоты он приобретает свойства трипсина. Энзимная субстанция трипсина, находящаяся в папаине, для своей дислокации требует наличия синильной кислоты, как активатора или передатчика энзимдействия. Усиление активности может вовсе не сопровождаться увеличением количества энзимной субстанции, а только ее перераспределением. Аналогичное объяснение получают появления в крови новых, так называемых адаптивных и защитных энзимов, вызываемых инъекцией кровечужеродных белков.

E. Abderhalden на основании своих многочисленных опытов, касающихся поведения трипсинокиназы и эрепсина по отношению к полипептидам, замещенным галогенами, приходит к воззрению, что субстрат при купелировании (сдвоивании) с энзимокомплексом изменяется таким же образом, как он изменяется при купелировании его свободной аминогруппы с бензоильным или фенилизотиоцианатным остатком.

Повидимому, здесь действуют не энзимы как гидролизующие агенты, а гидролиз вызывается наличной концентрацией водородных ионов. Энзим влияет косвенно, после купелирования с субстратом; он так изменяет всю молекулу ассоциата, что недействительная концентрация водородных ионов становится действительной. Специфичность энзимной реакции — это образование совершенно особой комбинации энзима и субстрата; гидролитическое расщепление не специфично.

Wolff считает энзимы определенными химическими соединениями неизвестного класса, которые способны давать весьма лабильные (рыхлые) аддитивные (присоединительные) комплексы (сочетания) с субстратом (биорганическим телом), при чем определенные группы субстрата фиксируются (захватываются) специфическими группами или рецепторами энзимного вещества. Процесс ферментации или биокатализа заключается в серии таутомерных превращений энзим-субстратного комплекса, в результате которых комплекс этот становится способным диссоциировать (распадаться) с регенерацией (возрождением) энзимного вещества и продукта биокаталитической реакции. Энзимное вещество и субстрат аддируются (присоединяются) в стехиометрических отношениях. Энзимы могут быть характеризованы особыми кривыми pH -активности, обнаруживая *optimum*

¹⁾ A. Fodor. *Fermentforschung*. 10, 317 (1929).

(наиболее благоприятный) рН ниже которого не происходит ионизации энзима как амфолита (вещества, обладающего одновременно свойствами и катиона и аниона). Активность энзима обусловлена не зарядом коллоидной части энзимо-комплекса, а состоянием ионизации определенных кислотных или основных группировок энзимной молекулы ¹⁾).

40. Множественность энзимов.

Исследование об энзимах в настоящее время ориентируется на две основных проблемы, во-первых, на выяснение тех весьма тонко согласованных средств, при помощи которых осуществляется обмен веществ в растительных и животных организмах, и во-вторых, на каталитические свойства и химическую координацию (согласованность) энзимов с субстратом.

Те материалы, из которых мы выделяем энзимы, отличаются чрезвычайным разнообразием энзимодействий: например, панкреатическая жел. за способна разлагать жиры, протеины и глюкоиды и производить еще много иных энзимодействий; огромный набор энзимов содержит дрожжевая клетка; семена растений заключают энзимы, расщепляющие большое число натуральных и искусственных глюкоидов. В почках и печени свиней найдены 28 следующих энзимов: амилаза, мальтаза, гликогеназа, сахараза, глюколаза, салицилаза, гелициназа, арбутиназа, нуклеаза, липаза, лецитаза, фосфатаза, салолоаза, пептаза, триптаза, эрепсин, уреаза, дезамидаза, аргиназа, гиппуриназа, пероксидаза, каталаза, нитраза, альдегидаза, глутатион, инулиназа, эмульсин, филотион (E. Laborbe, J. Fiszermann и Fiszerman-Garber) ²⁾. Возникает вопрос, осуществимы ли разнообразные энзимодействия при посредстве одного или немногих биокатализаторов или нужно признать великую множественность энзимных субстанций, обладающих чрезвычайной специфичностью.

Изолирование отдельных энзимодействий по отношению к липазе, амилазе и трипсину показали, что в основе этих энзимодействий лежат субстанциональные различия (R. Willstätter, E. Waldschmidt-Leitz, F. Memmen, A. Hesse). Сахараза и мальтаза также не являются идентичными, сахараза фиксируется гидратом окиси алюминия и способна освободиться (элюироваться) при помощи раствора сахарозы, но не элюируется раствором мальтозы.

Для различения отдельных энзимопрепаратов пользуются „коэффициентом времени“ (Zeitwertquotient), допуская пропорциональность между скоростью реакции и количеством катализатора или энзимной субстанции. Энзимный препарат, полученный из горьких миндалей, для расщепления β -фенилглюкозида требует в 10 раз меньше времени, чем для β -метилглюкозида; это может быть истолковано как наличие двух различных энзимов в энзимном препарате из миндалей. Колебание „коэффициентов времени“ при разного рода энзимодействиях, возбуждаемых дрожжами, приводит к воззрению о наличии чрезвычайной множественности специфически согласованных энзимов. Множествен-

¹⁾ Haldane. Enzymes, 1930.

²⁾ Bull. Sc. Pharmacol. 40, 65 (1933).

ность энзимов мо-
станций, но
специфических
активаторы, как
и т. д. Колебани
влены также вл
водительных ве
или ее галактоз
рас совершаетс
рость может
скорости образ
состава и конц
ности от скорс
нужно иметь в
ствий под вл
-глюкоза не о
коза, полученн
глюкозы из пи
Однако на са
3-глюкоза не в
раза или инв
тормозится ¹⁾.

Аналогично
лактаза из м
таза дрожже
или глюколак
толактаза ин
Из целой
аргиназа рас

4

Энзимоме
той или ино
Как катализ
на ограничен
даже являет
в чем и зак
распростран
ются гидрол
Энзимы пол
который н
щеплять оп
рых, они м
скорости р
полной спе
цифичность
фичны, чем
В некот
степень ра

¹⁾ R. Kuh

ность энзимов может быть не только множественностью энзимных субстанций, но может быть понимаема как многообразие специфических систем, содержащих различные специфические активаторы, как то: (энзим + активатор А); (энзим + активатор В) и т. д. Колебания коэффициентов времени могут быть обусловлены также влиянием на энзимные системы различных сопроводительных веществ (R. Willstätter). Например, гидролиз сахарозы или ее галактозида раффинозы энзимами различных дрожжевых рас совершается не с одинаковой скоростью, при чем эта скорость может варьировать (изменяться) в зависимости как от скорости образования инвертинсахарозного комплекса, так и от состава и концентрации этого комплекса и, наконец, в зависимости от скорости его последующего разложения. Кроме того нужно иметь в виду различные степени торможения энзимодействий под влиянием продуктов энзимодействия. Например, α -глюкоза не оказывает на инвертин никакого влияния, а β -глюкоза, полученная по R. Behrend'у посредством кристаллизации глюкозы из пиридина, сильно замедляет действие инвертина. Однако на сахаразу из *Aspergillus oryzae* или такасахаразу β -глюкоза не влияет задерживающим образом. Дрожжевая сахараза или инвертин тормозится фруктозой, а такасахараза не тормозится ¹⁾.

Аналогичное явление наблюдается по отношению к лактазе: лактаза из миндалей связывается лактозой по глюкозе, а лактаза дрожжей связывается с лактозой по галактозе; первая, или глюколактаза задерживается глюкозой, вторая, или галактолактаза ингибируется (задерживается) галактозой (Armstrong).

Из целой серии препаратов аргиназы только аспергилловая аргиназа расщепляет тетраметилenguанидин (Кизель).

41. Специфичность энзимодействий.

Энзимодействия распознаются путем обнаружения ускорения той или иной реакции, под влиянием того или иного энзима. Как катализатор каждый род энзима может действовать лишь на ограниченное число веществ, встречающихся в природе, или даже является приуроченным к одному единственному веществу, в чем и заключается специфичность энзимодействия. Наиболее распространенным эффектом большинства энзимодействий являются гидролитическое и десмолитическое расщепления субстрата. Энзимы получают свою характеристику по тому субстрату, на который направлено их действие: во-первых, они могут расщеплять определенный субстрат, или не расщеплять его; во-вторых, они могут только частично или же с различными темпами скорости расщеплять данный субстрат. Мы имеем дело либо с полной специфичностью энзимодействия, либо с частичной специфичностью. Энзимы органов высших животных более специфичны, чем энзимы микробов.

В некоторых случаях, например, по отношению к липазам, степень расщепляемости субстрата зависит не от энзимного

¹⁾ R. Kuhn. Die Naturwissenschaften. 11, 732 (1923).

катализатора, а от строения и потенций (активных свойств) субстрата (Euler). Различные синтетические дериваты (производные) глюкозидогликолевой кислоты эмульсином расщепляются в различной степени: амид на 70% в течение 24 час., нитрил на 33% в течение 20 час., а натриевая соль — менее, чем на 20%, требуя 10 час.

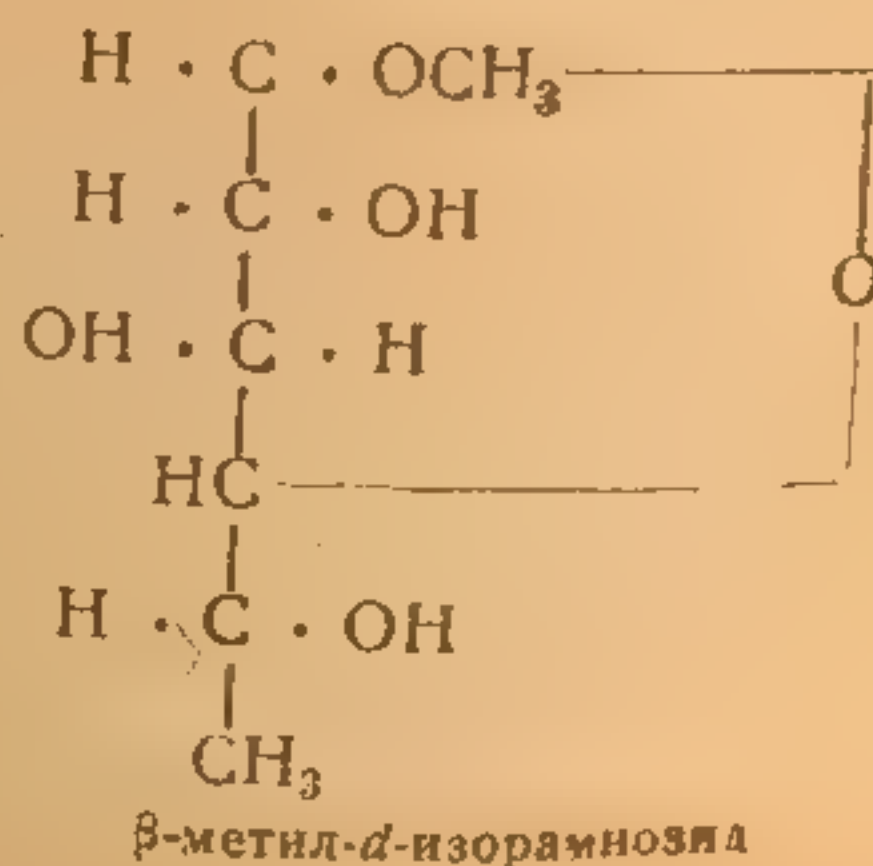
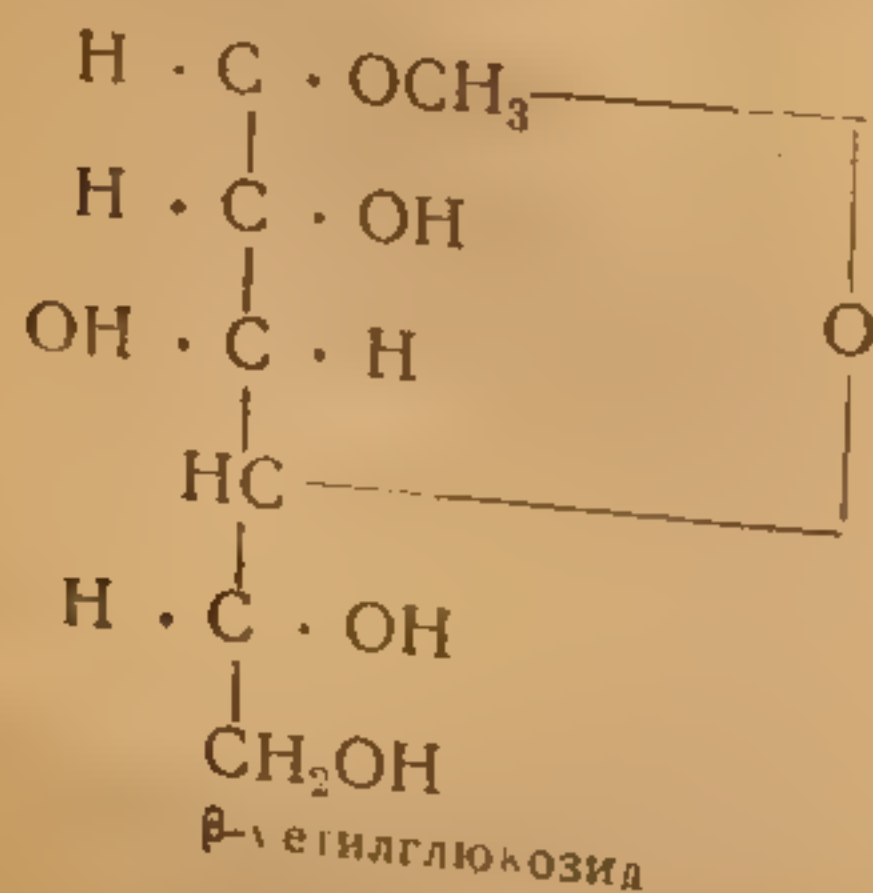
Весьма подробно исследованы взаимоотношения между субстратом и энзимом Э. Фишером на карбогидразах, а именно на дисахарах и глюкозидазах. Было выяснено, что расщепляемость сахара энзимами непосредственно зависит от строения сахара. Все дериваты не сбраживаемых сахаров являются так же резистентными по отношению к тем же энзимам сбраживания.

Сбраживаются, однако, только 4 монозы: *d*-глюкоза, *d*-манноза, *d*-галактоза и *d*-фруктоза, а также построенные из них дисахариды. Триозы сбраживаются лишь постольку, поскольку они способны превращаться в сбраживаемые гексозы. Все прочие сахара (озы) и сахариды (голозиды), а также *l*-формы вышеуказанных моноз являются резистентными.

Глюкозиды, образованные из α -глюкозы или из β -глюкозы ведут себя различно по отношению к энзимам; α -глюкозиды расщепляются энзимами мальтазного типа (α -ферменты), β -глюкозиды расщепляются только эмульсином (β -ферментами). Однако это правило не распространяется на амигдалин, который является производным β -глюкозы, и тем не менее расщепляется дрожжами.

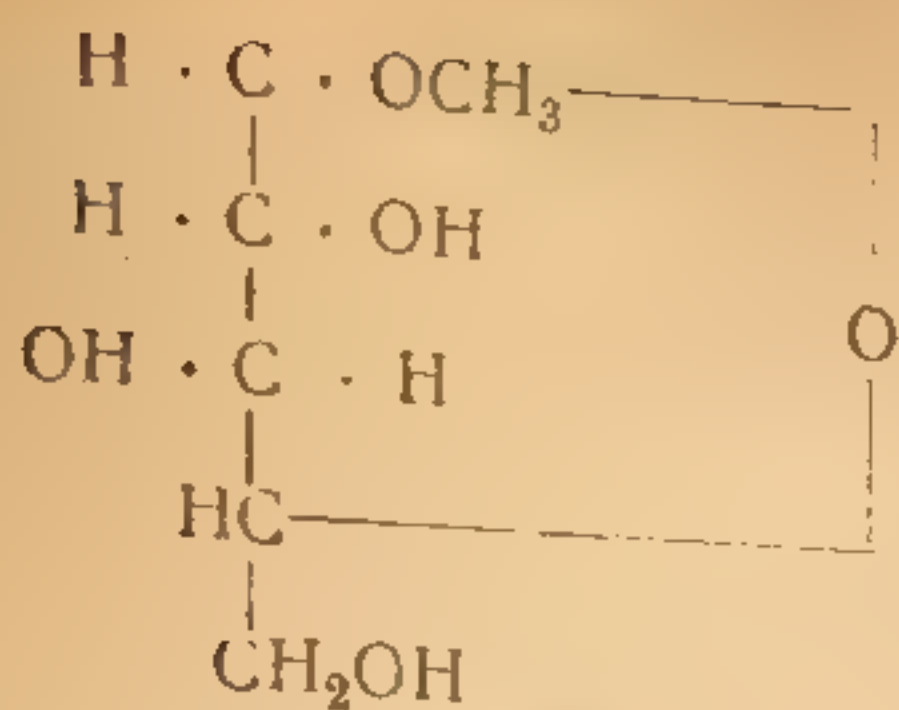
Особенно отчетливо выявляется взаимоотношение между энзимодействием и строением субстрата в случаях стереомерии гетерозидов и полипептидов. Энзимы из органов высших животных расщепляют только натуральные антиподы; дрожжи и микробы, однако, могут частично атаковать и не натуральные антиподы, повидимому, предварительно превращая их в натуральные при помощи особых стереокиназ, образующихся между прочим и при весьма продолжительном трипсинодействии на белковые вещества (так называемая вальденаза).

Весьма показательным примером крайней специфичности энзимодействия может служить случай, изученный Е. Fischer'ом. β -метилглюкозид и β -метил- α -изорамнозид, имеющие одинакового рода строение, расщепляются эмульсином, тогда как ксилозиды им не расщепляются.



Липаза расщепляет оптический миндальный. При энзиматическом действии. Для атаки какое-то соотношение строения энзима является также фактором. Элементы должны быть в определенной конфигурации. Конфигурация энзима обуславливает атаку субстрата по...

При действии не расщепляется тозу (Emmerling). Кефирной лактозой, изолактозой, Первоначалом, состоящее в продуктах, конформации, было опробовано, что из действия эмульсина. Синтетический реверсинг новесия энзимами амигдалазы пептина; α - и β -глюкозидического рацемата липаз. Пластический пептон в белке (папаиназы) наблюдается. ¹⁾ Е. Fischer, 1909 и 1922 г. дипептидазы на...



β-ксилозид

Липаза расщепляет только *d*-миндальный эфир, с образованием оптически деятельной миндальной кислоты, тогда как *l*-миндальный эфир не расщепляется асимметрически (Dakin). При энзиматической редукции альдегидов образуются оптически деятельные спирты (C. Neuberg).

Для атакуемости субстрата энзимом должно существовать какое-то соответствие не только между строением субстрата и строением энзимной субстанции, но это соответствие распространяется также на их конфигурации. Как полагает E. Fischer,¹⁾ ферменты должны обладать стерической конфигурацией, настроенной с конфигурацией субстрата. Эту координацию можно выразить понятием **энзимерии**. Только энзимерные строения и конфигурации энзима и субстрата способны реагировать между собою, обуславливая в дальнейшем энзиматический процесс распада субстрата под влиянием энзима.

42. Энзимосинтез.

При действии дрожжей на глюкозу возникает дисахарид, не расщепляемый мальтазой и представляющий собою изомальтозу (Emmerling). Аналогичный синтез наблюдается при действии кефирной лактазы на глюкозу и галактозу, при чем образуется изолактоза, не расщепляемая лактазой (E. Fischer и Armstrong). Первоначальное представление, основанное на этих наблюдениях, состоящее в том, что энзимы могут синтезировать только такие продукты, которые ими не могут быть подвергнуты расщеплению, было опровергнуто дальнейшими изысканиями. Было выяснено, что изомальтоза является α-сахаридом и происходит при действии эмульсиноподобного β-энзима низовых дрожжей.

Синтетические проявления энзимодействий представляют собою реверсии или ретроградации и обусловлены состояниями равновесия энзимной реакции. Так, например, при помощи дрожжевой амигдалазы происходит обратное образование амигдалина из пруназина; α- и β-глюкозиды получают обратно при действии α- и β-глюкозидаз. Реверсии субстрата из продуктов его энзиматического распада наблюдаются особенно широко под влиянием липаз. Пластеинообразование есть, повидимому, явление реверсии пептона в белок под влиянием лаба (химозина) или папайотина (папаиназы или катепсина). Реверсивность пепсинодействия наблюдается на гидролизате казеина.

¹⁾ E. Fischer. Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente. Berlin. 1909 и 1922. I. II. M. Bergmann. Science, 79, 439 (1934) (механизм действия дипептидазы на дипептиды).

Если к дрожжевой суспензии прибавить глюкозу в определенной концентрации, то она в несколько минут исчезает еще раньше начала брожения. Около половины исчезнувшей глюкозы превращается в синтетический полисахарид, нерастворимый в 60% КНО, не представляющий собою глюкогена.

Если нерастворимый в КНО осадок кипятить со слабой кислотой, то отщепляется вещество со свойствами глюкогена.

Подобно глюкозе ведут себя фруктоза и сахароза в присутствии дрожжевой суспензии. Галактоза, лактоза, мальтоза, диоксиацетон не исчезают, не дают синтетических продуктов и неспособны сбраживаться. NaF совершенно ингибирует синтез; KCN в 1/500 не оказывает влияния. Мацерационный дрожжевой сок не вызывает синтеза (Wertheimer).

Синтез цетилбутирата под влиянием порошка из панкреаса свиньи может быть осуществлен в ацетоно-эфирной среде. При нарастании до известного предела количества масляной кислоты достигается максимум скорости синтеза, превышение предела кислотности понижает скорость эстерификации.

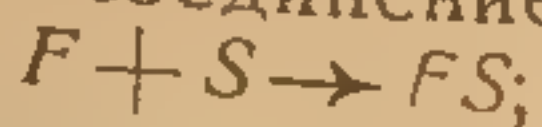
Олеиновая и элаидиновая кислоты не дают максимума, а постоянное нарастание. Высокая концентрация масляной кислоты нарушает синтез; олеиновая кислота ведет себя безразлично. Ацетон и эфир задерживают синтез.

43. Химическая природа энзимной субстанции¹⁾.

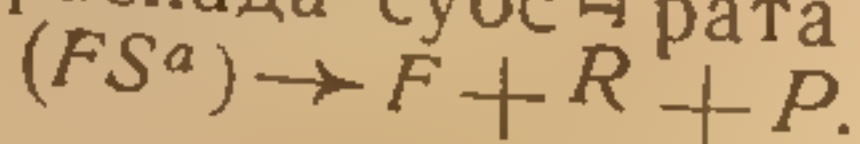
Энзимы представляют собою коллоидные системы, амфотерно-электролитически диссоциированные и обладающие многими побочными валентностями; эти системы состоят из биоорганических образований и многих компонентов, среди которых различают носителя энзимной субстанции, энзимную субстанцию, биокатализаторы, сопутствующие вещества и продукты энзиматического разложения субстрата.

Теория нестойкого соединения энзима с субстратом была впервые высказана Michaelis'ом и затем более обстоятельно разработана Euler'ом. Согласно этой теории энзим образует с субстратом нестойкое соединение, которое при распаде дает снова свободный энзим и продукты превращения субстрата. Однако существуют такие химические соединения биокатализаторов с субстратами, которые не только не способствуют химическому превращению субстрата, но даже препятствуют превращению; примером может служить соединение карбоксилазы с пировиново́й кислотой.

Механизм инверсии-сахарозы под влиянием инвертазы Euler представляет следующим образом: при соприкосновении энзима F с субстратом S образуется соединение энзим-субстрат FS:



это соединение превращается путем перегруппировки в новое соединение (FS^a), которое способно распадаться на свободный энзим и на продукты распада субстрата R и P:



¹⁾ Fermentforschung. 11, 22 (1929); P. Kohn, K. Ammon, H. Fischgold. Biochem. Zeit. 241. 460. (1931).

В реакции субстрата, которая была налична молекула прих Ю. Медве действия закл определенных Действие а к увеличению частиц энзима тие обычного вания чрезвычай секунды. У м отмечено выш Эти состояни видоизменени молекулы энз ном на некот одного состо приобретение

Химическа димому, они лежащей очи они не дают креатину, па тонами, не з случае, реак на активност рые были по абсорбации ции на белк фосфора. С и фосфора. находится а между соде соответстви составляют ственного з железами) зимогенов, них особог амилазы по S-S-глута имеет ани рует трип активатора марганца и

¹⁾ Ю. Ленинград. 1 Применение Векс. Там

В реакции участвуют лишь активные молекулы энзима и субстрата, которые составляют лишь ничтожную часть общего числа наличных молекул. При инверсии сахарозы одна активная молекула приходится на 10^{18} неактивных.

Ю. Медведев¹⁾ полагает, что сущность механизма энзимодействия заключается в передаче активными частями энзима определенных порций или квант энергии частицам субстрата.

Действие активного энзима F' на скорость реакции сводится к увеличению числа активных молекул. Взаимодействие активных частиц энзима с активными частицами не укладывается в понятие обычного химического соединения, ибо время его существования чрезвычайно мало, оно исчисляется тысячными долями секунды. У молекул энзимной субстанции возможны, как было отмечено выше, два состояния — не активное F и активное F' . Эти состояния различаются разными запасами энергии, а также видоизменениями химического строения. Запас внутренней энергии молекулы энзима в активном состоянии больше, чем в неактивном на некоторую величину $h\nu$. Переход молекулы энзима из одного состояния в другое сопровождается либо отдачей, либо приобретением кванта энергии $h\nu$.

Химическая природа энзимных субстанций неизвестна. Повидимому, они не представляют собою протеинов, ибо после надлежащей очистки при наличии усиления энзиматических свойств, они не дают реакций на белковые вещества; это относится к панкреатину, папайотину, диастазе. Они также не являются пептонами, не заключают в себе альдегидных групп или, во всяком случае, реактивы, связывающие альдегидные группы, не влияют на активность энзимов (инвертазы, диастазы). Все энзимы, которые были получены до настоящего времени посредством методов абсорбации и элюирования, по Willstätter'у не показывают реакции на белковые вещества и глюкоиды. Липаза содержит следы фосфора. Сахараза и пероксидаза заключают следы железа и фосфора. Но зато чистые энзимы богаты азотом; в пероксидазе находится азота от 9,37 до 13,57%; в сахаразе — 13,0%; однако, между содержанием азота и силой энзимодействия нет никакого соответствия, почему можно думать что азотистые вещества составляют только сопутствующие примеси, не имеющие существенного значения. Энзимы часто сецернируются (отделяются железами) в неактивной модификации, в виде проферментов или зимогенов, которые становятся активными после воздействия на них особого активатора. Пепсин активируется соляной кислотой, амилазы поваренной солью и другими электролитами, а также S-S-глутатионом (GS-SG). Для амилаз важное значение имеет анион, а для триптаз — катион, особенно хорошо активирует триптазы кальций; желчные кислоты и мыла являются активаторами липаз. Соли тяжелых металлов, как то: железа, марганца и т. п. активируют оксидазы. Биологические активаторы

¹⁾ Ю. В. Медведев. Новые направления в учении о ферментах. Ленинград, 1932. K. Linderström-Lang. Ergebnisse Physiol. 35, 415 (1933). Применение энзимов при изучении строения протеинов. Обзор. W. Langebeck. Там же. 35, 470 (1933). Химическая природа энзимов. Обзор.

или киназы представляют собою какие-то термостабильные вещества, способствующие возникновению активаторов в процессе самой ферментации, например, при алкогольном брожении сахара в качестве активатора служит ацетальдегид, являющийся акцептором водорода, нужного для ферментации, дрожжей точно так же является акцептором водорода и индуцирует ферментацию до момента образования ацетальдегида. Трипсиноген также активируется специфической энтерокиназой из панкреатического и кишечного сока. Киназодействие не представляет собою энзимодействия, ибо трипсиноген и киназа образуют между собою обратимое и стехиометрическое соединение. Вероятнее всего, зимогенное состояние энзима не есть стадия (предступень) энзима, а только смещение энзима с сопутствующими ему веществами, парализующими проявление активности. Активатор таким образом есть вещество, либо связывающее парализатор, либо энзим, разрушающий парализатор (Haehn¹⁾).

Зимогенное состояние может быть создано искусственно; например, при адсорбции липазы холестеролом липаза инактивируется, по удалении холестерина она активируется (K. Willstätter). Образую комплексные соединения энзима с солями тяжелых металлов, можно энзим сделать неактивным, и затем снова его активировать путем разложения этого комплекса и удаления металла (Jacoby). Возможно, что и в естественных условиях многие энзимы могут быть парализованы следами металлов (Zn, Cu, Co, Ni, Mn, Fe) и вытеснение металла посредством KCN или аминокислот влечет за собою активацию энзима (Krebs²⁾).

44. Классификация энзимодействий²⁾.

Совершенно невозможно дать перечисление всех энзимов и виду их исключительной множественности. Главнейшие из них могут быть сопоставлены в следующую таблицу:

ТАБЛИЦА 56.
Энзимы и энзимодействие.

Э н з и м ы	С у б с т р а т	Продукты ферментации
А. Гидролазы		
1. Эстеразы		
1. Липазы	глицериды	глицерол + жирные кислоты
а) глицеридазы	воски	алкоголь + жирные кислоты
б) алкоголазы	хлорофил а	фитол + хлорофил а
2. Хлорофилаза	пектин	метиловый спирт + пектиновая кислота
3. Пектаза	холестероловые эсте- ры	холестерол + жирная кислота
4. Холестераза	таннин	глюкоза + галловая кислота
5. Танназа		
6. Фосфатазы		

¹⁾ R. Willstätter и M. Rhodewald. Zeit.physiol. Chem. 188, 107 (1930).
H. Dyckerhoff, H. Miehler и V. Tadsen. Biochem. Zeit. 268, 17 (1934).
²⁾ K. A. Gortner. Outlines of Biochemistry. New-York. 1929. C. Oppenheimer. Die Fermente und ihre Wirkungen. I, II, III, 1925-1929.

ТАБЛИЦА 56 (продолжение).

Э н з и м ы	С у б с т р а т	Продукты ферментации
а) лецитиназа	лецитин	холин + фосфорная к-та + глицерол + жирные кислоты
б) гексозодифосфатаза	гексозадифосфорная кислота	гексоза + фосфорная к-та
в) фосфатаза	гексоза + фосфорная к-та	гексозофосфаты
г) полинуклеотидаза	нуклеиновая к-та	моонуклеотиды
д) фосфонуклеаза	нуклеиновая к-та	моонуклеозиды + фосфорная кислота
е) Фитаза	фитин	инозитол + фосфорная к-та
7. Сульфатаза	фенолсульфат	фенол + KHSO_4
а) феносульфатаза	серноэстерные соли фенола	фенол + серная к-та этаноль
б) горчичная тиоглюкозидосульфатаза	эстерсульфаты горчичных глюкозидов	глюкоза + серная к-та + горчичное масло
в) хондросульфатаза ¹⁾	хондритин серная кислота	хондроитин + серная к-та
II. К а р б о г и д р а з ы		
1. Фруктозидазы	сахароза	фруктоза + глюкоза
	рафиноза	фруктоза + мелибиоза
	гентианоза	фруктоза + гентиобиоза
	стахиоза	фруктоза + маннотрисахарид
2. α -Глюкозидазы		
а) мальтаза	мальтоза	глюкоза + глюкоза
б) трегалаза	трегалоza	глюкоза + глюкоза
в) гетерозиды	α -гетерозиды	глюкоза + аглюкон
3. β -Глюкозидазы ²⁾	β -глюкозиды	глюциды + агликон
а) эмульсин	—	—
б) амигдалаза	амигдалин	глюкоза + пруназин
в) пруназа	пруназин	глюкоза + α -миндальный нитрил
г) целлобиаза	целлобиоза	глюкоза
д) гентиобиаза	гентибиоза	глюкоза
4. Прочие глюкозидазы		
а) оксинитрилаза	оксинитрилы	альдегид + синильная кислота
б) вицианаза	вицианин	бензальдегид + синильная кислота + глюкоарабиноза
в) робининаза (рамондиастаза)	робинин	камфара + робиноза
5. β -Галактозидазы		
а) лактаза	лактоза	галактоза + глюкоза
б) мелибиаза	мелибиоза	галактоза + глюкоза
6. Амилаза (декстриназа)	нерастворимый крахмал	растворимый крахмал
7. α -Амилаза	растворимый крахмал	α -мальтоза
8. β -Амилаза	растворимый крахмал	β -мальтоза
9. Целлюлаза	целлюлоза	целлобиоза
10. Гемицеллюлазы (цитазы)	гемицеллюлозы	сахара
11. Лихеназа	лихенин	целлобиоза
12. Инулаза	инулин	фруктоза
13. Протопектиназа	протопектин	пектин
14. Пектиназа	пектиновая к-та	галактоза + галактуроновая к-та

¹⁾ Хондросульфатаза находится в *Bact. fluorescens non liquefaciens*, *Bact. proteus*, *Bact. putrescens*. Они способны расщеплять мионовый калий. C. Neuberg и E. Hofmann. *Biochem. Zeit*, 234, 345 (1933); *Naturwissenschaften* 19, 484 (1933); 21, 404 (1933).

²⁾ Мирозин содержит миротиоглюкозидазу и миросульфатазу.

ТАБЛИЦА 56 (продолжение).

Э н з и м ы	С у б с т р а т	Продукты ферментации
III. Протеино-гидролазы (протеазы)		
1. Реннин ¹⁾	казеин	параказеин
2. Пепсин	протеины	пептоны
3. Трипсин	протеины	полипептиды и аминокислоты
4. Эрепсин	полипептиды	аминокислоты
5. Катепсин	протеины	пептоны
6. Папаин	протеины	полипептиды и дипептиды
7. Бромелин	протеины	полипептиды и дипептиды
IV. Дезамидазы		
1. Уреаза	мочевина	$\text{NH}_3 + \text{CO}_2$
2. Аспарагиназа	аспарагин	аспарагиновая к-та + NH_3
3. Аргиназа	аргинин	мочевина + орнитин
4. Гистадаза	гистидин	мочевина + норвалин
5. Гистоцим	гиппуровая к-та	глицин + бензойная кислота
6. Гуанозино-дезамидаза	гуанозин	гуанин + рибоза
7. Аденозино-дезаминаза	аденозин	аденин + рибоза
8. Ксантозиназа	ксантозин	ксантин + рибоза
9. Инозиназа	инозин	гипоксантин + рибоза
10. Гуаназа	гуанин	ксантин + NH_3
11. Аденаза	аденин	гипоксантин + NH_3
V. Десмолазы		
I. Зимазы	гексозы	этиловый спирт + CO_2
II. Глюколазы	гексозы	молочная кислота
III. Декарбоксилазы	пирувиновая к-та	ацетальдегид + CO_2
С. Оксидоредуказы		
1. Алкоголь-оксидаза	этиловый спирт	ацетальдегид
2. Пуриноксидазы	гипоксантин	ксантин
	ксантин	мочевая кислота
3. Альдегидомутаза	мочевая к-та	аллантоин + CO_2
4. Глиоксилаза	ацетальдегид	этиловый спирт + уксусная к-та
5. Редуказы	метилглиоксаль	молочная к-та
6. Дегидрогеназы	нитрат	нитрит
7. Гидрогеназы	янтарная к-та	фумаровая к-та
	фумаровая к-та	янтарная к-та
8. Дегидразы	акриловая	пропионовая к-та
9. Гидратазы	молочная	акриловая к-та
10. Фенолазы	акриловая	молочная к-та
11. Тирозиназа	фенолы	хиноны
12. Допаоксидаза	тирозин	пигмент
13. Люцифераза	диоксифенилаланин	пигмент
	люциферин	оксилюциферин + биолюминесценция
14. Каталазы	перекиси	вода + кислород
15. Пероксидазы ²⁾		

¹⁾ *Bacillus prodigiosus* вырабатывает реннин. J. Wahlin, Journ. Bact. 16, 372, 385 (1928). Н. Täuber и J. Kleiner. Journ. Biol. Chem. 104, 259, (1934). Реннин переваривается пепсином и трипсином, но не эрепсином. Реннин не способен менять носителя.

²⁾ Гепатин, выделенный из крови по способу Elvehjem'a обладает свойствами пероксидаз. C. Johnson. Arch. Path. 16, 667 (1933).

Биоорганиче
жизнедеятельны
ческими с ним
взимной субст
теснейшим обр
овидимому, п
взимодельстви
биоорганическо
ческих соедин
преобразовани
Энзимы пре
и живое веще
ческих соеди
субстанций. Э
или комплекс
теля, который
ной дисперсно
мическими и
пределенного
родой и конф
единения, ко
лом; 3) энзи
ного веществ
группировок
отрыва, отш
Для бол
системы воз
нию носите
протеин) и
от протеин
достигнуто
белковое т
тивной ад
тролитов и
это белков
сочетания
и не имее
равновеси
его проте
степени о
не только
субстанции
зывать т
тельно т
Депро
дохранен
ином адс
Таким о
дать ему
(S.E) — э

45. Проблемы энзимохимии.

Биоорганические соединения в живом организме в процессе жизнедеятельных превращений неразрывно связаны со специфическими с ними энзимными энзимодействиями. Молекулы энзимной субстрации и молекулы живого вещества не только теснейшим образом соприкасаются между собою, но и способны, повидимому, превращаться друг в друга. Поэтому изучение энзимодействия невозможно без одновременного изучения свойств биоорганического субстрата, и, наоборот, изучение биоорганических соединений без участия энзимов и продуктов энзимного преобразования их не имеет биохимической полноценности.

Энзимы представляют собою порождения живого вещества, и живое вещество является агрегацией молекул биоорганических соединений с энзимными им молекулами энзимных субстанций. Энзимы нужно рассматривать как сложные системы или комплексы, состоящие из трех компонентов: 1) *энзимоносителя*, который является белковым телом, обладающим определенной дисперсностью и определенным строением и характерными химическими и физическими потенциями; 2) *энзимного вещества*, распределенного на энзимоносителе и обладающего химической природой и конфигурацией того субстрата, того биоорганического соединения, которое энзимирруется данной энзимной системой в целом; 3) *энзимокатализаторов*, вызывающих активацию энзимного вещества, повидимому, путем мобилизации его активных группировок (или потенций), заторможенных носителем, путем отрыва, отщепления энзимной субстанции от энзимоносителя.

Для более подробного изучения компонентов энзимной системы возможно прибегнуть к их отчленению, к исследованию носителя, освобожденного от энзима (энтэнзимированный протеин) и исследованию энзимной субстанции, освобожденной от протеина (депротеинизированный энзим). Это может быть достигнуто адсорбционными методами. Носитель — это всегда белковое тело, коллоидное образование со свойствами селективной адсорбции, способное осуществлять расщепление электролитов и освобождать водородные или гидроксильные ионы; это белковое тело представляет собою антиген, оно состоит из сочетания протеонов различного строения, оно весьма лабильно и не имеет постоянства состава, ибо находится в динамическом равновесии с продуктами дезагрегации и агрегации слагающих его протеонов. Химические свойства носителя и значительной степени определяют характеристику энзима; они выражаются не только в наличии активных групп, фиксаторов энзимной субстанции и энзимируемого субстрата, но и в способности вызывать таутомерные перегруппировки, испытывая самостоятельно также таутомерные обратимые преобразования.

Депротеинизированная энзимная субстанция может быть предохранена от распада только при закреплении его на каком-либо адсорбенте, например, на минеральных гелях по Willstätter'у. Таким образом возможно сконцентрировать энзимодействие и дать ему выражение в энзимных единицах. *Сахаразная единица* (S.E.) — это такое содержание энзимной субстанции, которое

способно изменять вращение 4 г сахарозы в 25 куб. см 1% раствора Na_2HPO_4 при $15,5^\circ\text{C}$ в течение 1 минуты. Пероксидазная единица (P.E)—это такое количество энзима, которое продуцирует в течение 5 минут 15-25 мг пурпурогаллина в растворе 5 г пирогаллола и 50 мг H_2O_2 в 2000 куб. см воды. Липазная единица (L.E)—такое количество энзимного вещества, которое способно в течение 1 часа вызывать обмыливание 13 куб. см оливкового масла при 30° при наличии буферной смеси из 2 куб. см норм. $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$, при p_H 8,9 в присутствии 10 мг CaCl_2 и 15 мг яичного альбумина.

Один грамм пивных дрожжей содержит 0,15 сахаразных единиц (S.E). Дрожжевая клетка, имеющая диаметр в 7 μ и уд. вес 1,1 весит $2 \cdot 10^{-10}$ грамма и заключает в себе $3 \cdot 10^{-12}$ S.E. Сахараза имеет молекулярный вес около 50.000. Число ее молекул в клетке достигает 150.000. Энзим составляет около 15% молекул живого вещества. В дрожжевой клетке, растущей на слабых сахарных растворах, это соотношение гораздо выше. Диффузионные измерения показывают, что энзимы имеют размеры протеиновых молей, т. е. от 2 до 5 μ (H. Bechhold)¹⁾. Современные генетики считают гены биокатализаторами, число генов в клетке однако очень мало—1 или 2 молекулы, то же можно сказать относительно некоторых редких энзимов²⁾. Так как и гены и энзимы являются необходимой принадлежностью живого вещества, то между ними должна быть определенная связь и общность, и в будущих перспективах развития энзимохимии и генетика должны войти в соприкосновение.

Депротеинизированные энзимы являются крайне лабильными и имеют свойства не коллоидов, а семиколлоидов, ибо они проходят через ультрафильтры, задерживающие протеины; например, пероксидаза проникает через ультрафильтр, не пропускающий лакмуса, который имеет кристаллоидную природу. Трипсиноген также приближается к кристаллоидам, тогда как молекулярный вес энтерокиназы гораздо больше, чем альбумина и гемоглобина.

Из энзимных систем, например, зимазы, можно изолировать термостабильное, диализируемое органическое вещество, так называемую козимазу, которое само по себе не имеет энзимных свойств, но без наличия которого не наступает энзимодействия, т. е. без ее наличия энзимная субстанция на ее естественном носителе недействительна. Промытые и высушенные дрожжи неспособны вызывать ферментацию раствора сахара, но прибавление дрожжевого сока, содержащего козимазу, вызывает ферментацию.

Козимаза не разрушается при действии окислителей (иода, перекиси водорода, перманганата) и активного водорода; она резистентна по отношению к трипсину, к эрепсину, но разрушается под влиянием липазы и энзимов дрожжей и животных тканей.

¹⁾ Kolloid-Zeit. 55, 329 (1934).

²⁾ Oppenheimer и Pincussen. Die Methodik der Fermente. 765. J. B. Haldane. Enzymes. 1930.

Козимаза является, повидимому, нуклеотидом, состоящим из аденина, двух пентоз и ортофосфорной кислоты; козимаза стимулирует альдегидомутазу дрожжей, которая катализирует реакцию Канниццаро, превращая альдегиды в эстеры. Козимаза органов и крови млекопитающих животных не идентична с инсулином или с глутатионом. Активаторы подобные козимазе встречаются во всех энзимных системах, они носят разные наименования, как-то: комплементов, энтерокиназ, коэнзимов, алексинов и т. д.

Кроме активаторов в энзимных системах встречаются ингибиторы, задерживающие ферментацию. Это—вещества, фиксирующие активные группировки энзимной субстанции или энзимного носителя; по природе своей они могут быть кислотами или основаниями, реагентами, взаимодействующими с аминогруппой, с альдегидной группой, или отравителями, связывающими металл в комплексах биоактиватора (HCN , H_2S и т. д.); либо это вещества с наповерхностной активностью, вроде замещенных уретанов и ионов, влияющих на дисперсное состояние энзимного носителя, и, наконец, ингибиторами могут быть коллоиды и семиколлоиды, увеличивающие агрегатные размеры носителя или заключающие в себе специфическое иммунитело. Ингибиторное действие является биологическим приспособлением, предохраняющим разложение энзимной системы, регулирующим интенсивность энзимдействия, предельные равновесия энзимораспада и энзимосинтеза субстрата и регенерацию энзимов за счет неэнзимированных молекул живого вещества.

Одним из неперемных условий возникновения структурно организованного живого вещества из субстратов, представляющих собою смешение множества разнообразных биоорганических соединений, является большая или меньшая степень энзимеризации субстрата, при чем этот последний превращается в энзимосубстрат снабженный множеством энзимов, сопряженных с энзимерными строениями соответствующих биоорганических компонентов субстрата.

Если живые вещества рассматривать как энзимированный и благодаря этому жизнедеятельный субстрат, то одним из главных путей объяснения происхождения жизнедеятельности является путь исследования энзимеризации мертвого субстрата и мертвых биоорганических его компонентов.

Очередными проблемами не только энзимохимии, но и биохимии в целом следует считать:

1) Изучение состава, свойств, строения и потенций специфических субстратов многочисленного ряда организмов.

2) Изолирование энзимосубстанций, энзимерных для ряда биоорганических компонентов этих субстратов.

3) Исследование процесса энзимеризации биоорганических соединений, например, протеинов, циклопептидов, пептидов и их дериватов.

4) Изолирование продуктов энзимерного изменения субстрата или отделение его биоорганических компонентов.

Литература.

1. Химия энзимов:

- J. Pryde. Recent advances in Biochemistry. 1931 207.
S. A. Waksman and W. C. Davison. Enzymes, Description, Distribution, Principles Methods of Preparation, Applications. 1932.
H. Euler. Chemie der Enzyme. 1927; H. Euler. Biokatalysatoren.
J. Effront. Les Catalyseurs biochimiques dans la vie et l'industrie.
W. Bayliss. The Nature of Enzyme Action. 1925.
J. Haldane. Enzymes, 1930.
A. Fodor. Das Fermentproblem.
W. Grassmann. Neue Methoden und Ergebnisse der Enzymforschung. 1928.
M. Schoen. Le problème des fermentations. 1926.
F. Nord und R. Weidenhagen. Ergebnisse der Enzymforschung. I. Leipzig. 1932.
K. Bernhauer. Die oxydativen Gärungen 1932.
Harden. Alcoholic Fermentation, 1923; Nature, **125**, 277. 313. (1930).
Meyerhof und Lohman. Biochem. Zeit. **195**, 22, 49. (1928).
G. Oppenheimer. Fermente und ihre Wirkungen.
D. M. Needham. The biochemistry of muscle. 1932.
Kluyver. The Chemical Activity of microorganisms. London. 1931.

2. Технические ферментации.

- G. Henderson. Catalysis in Industrial Chemistry.
E. Rideal and H. Taylor. Catalysis in Theory and Practice. 1927.
P. Allen. Industrial Fermentations. 1926.
F. Willstätter. Аналогия между энзимами и катализаторами.
" " Zeit. Ver. Deut. Ing. **72**. 901; Chem. Zentralbl. 1927. II. 1849; 1928. II. 1523.
" " Oestr. Chem. Zeit. **32**. 107 (Жизненные явл. и техн. методы).
W. Ostwald. Биологический фактор в технике. Zeit. Ver. Deut. Ing **73**. 1149.
F. Schönfeld. Handbuch der Brauerei und Mälzerei, Bd. 7. 1932. Lafar.
Technische Mykologie. Forth. Spiritusfabrikation.
H. Smyth and W. Obold. Industrial microbiology; the utilisation of bacteria, yeasts and moulds in industrial processes. London. 1931.
P. Lindner. Mikroskopische und biologische Betriebskontrolle in den Gahrungsgewerben. VI Auflage. 1930.
E. Schlenker. Das Glycerin. Monographien aus dem Gebiete der Fettchemie, XIV, 1932. J. W. Lawrie. The Glycerol and the Gycols.
W. Behrend. Der Gährungsessig und seine Bedeutung. 1908.
A. Hesse. Enzymatische Technologie der Gährungsindustrien. B. Oppenheimers Fermente **4** (1) 1 (1929). A. Hesse. Fermente der Textil-Industrie. B. Oppenheimers Fermente **4** (2) 259 (1929).
C. Oppenheimer und L. Pincussen. Die Methodik der Fermente. 1929.
C. Oppenheimer. Die Technologie der Fermente. 1929.

3. Количественное определение продуктов брожения.

- C. Werkman. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **2**, 302 (1930) (жирные кислоты).
G. Slaby, O. Osburn и C. Werkman. The Analyst **59**, № 698, 319 (1934) (алкоголи).
Goodwin. Journ. Am. Chem. Soc. **42**, 39 (1920) (ацетон). K. Täufel и F. Maug. Zeit. anal. Chem. **13**, 1 (1933) (ацетоновый способ определения лимонной кислоты).
A. Frey. Archiv f. Mikrobiol. **2**, 1931 (пентабром-ацетиновый способ определения лимонной кислоты).

4. Общая микробиология.

- A. Guillermond, G. Mangenot и L. Plantefol. Traité de cytologie végétale 1933.
Ячевский. Основы микологии.
P. Cayrol. Recherches sur l'action des acides halogénés et de leurs esters sur les cellules de levures. Ann. Physiol. et physicochimie biologique **9**, 999 (1931).
Bergey's. Manual of Determinative Bacteriology, 1925.

Изучение де
цесса в отдель
детально изуч
нием биохимии
является тольк
Бесчисленни
преобразовани
биосфере во
ходит свое в
ваниях субстр
тов, а также
определенные
форм энергии
вещества.

На современ
целесообразн
очередь субс
жизни являю

Мы може
вода их из
участки в п
организмов,
делаем их
ческого сост

Омертвле
от биосфер
ческими по
нительно со
в биосфере.

Субстрат
ства и посе
ческой хими
жизнь, спос
жизни, не у
принадлеж
ских соеди

Мы наз
тами, а от
живых суб
Живые
степеням
бокими п

ПОСЛЕСЛОВИЕ.

Биохимия, как химия биосферы.

Изучение деталей течения какого-либо биохимического процесса в отдельном организме и взаимное сопоставление таких детально изученных процессов не является законченным заданием биохимии, ибо всякий отдельный биохимический процесс является только эпизодом проявления жизни в биосфере.

Бесчисленные формы построения живого вещества и преобразования биоорганических субстратов находятся в биосфере во взаимном соподчинении. Феномен жизни находит свое выражение только в ежемгновенных преобразованиях субстратов жизни, причем состав и строение субстратов, а также формы их преобразования имеют совершенно определенные направления и осуществляются как превращения форм энергии-материи, являющейся формами существования вещества.

На современной стадии развития науки о жизни наиболее целесообразно усилить уклон в сторону изучения в первую очередь субстратов жизни, имея, однако, в виду, что *субстраты жизни являются текущим участком биосферы.*

Мы можем фиксировать центры жизни, убивая их или выводя их из кругооборота биосферы; отделяя ее определенные участки в пространстве и во времени и в виде изолированных организмов, их частей или их скоплений (биоценозов), мы делаем их доступными нашему исследованию и смысле химического состава и реактивных потенциалов.

Омертвленное живое вещество, равно как и изолированный от биосферы организм обладают составом, строением и химическими потенциями, каким то образом преобразованными сравнительно со свойствами живого вещества или живого организма в биосфере.

Субстраты жизни представляют собою органические вещества и по сему являются объектами изучения методами органической химии. Но поскольку субстраты способны поддерживать жизнь, способны быть мобилизованы жизнью других субстратов жизни, не умерщвленных и не изолированных от биосферы, они принадлежат к веществам отличным от большинства органических соединений, этими свойствами не обладающих.

Мы называем субстраты жизни биоорганическими субстратами, а отдельные соединения, выделенные из мертвых или из живых субстратов жизни, биоорганическими соединениями.

Живые субстраты жизни могут быть подвергнуты различным степеням омертвления, сопровождаемым более или менее глубокими преобразованиями строения отдельных компонентов

субстрата. Имеется возможность лишить субстрат жизни его жизненных свойств, сохранив в нем еще некоторые биодинамические потенции, например, способность влиять определенным образом на другой, вполне омерщвленный субстрат. Это мы наблюдаем в случае так называемых энзимодействий частично убитого субстрата жизни.

Одной из главнейших задач биохимии, как химии биосферы, следует считать не только изучение многочисленных специфических субстратов, как биоорганических объектов, но и преимущественное изучение преобразований живых и мертвых субстратов под влиянием их мобилизации жизнью, т. е. другими живыми субстратами, иначе говоря, изучение поведения субстратов по отношению к энзимам, микробам, живым тканям, живым существам, как в условиях экспериментальной изоляции, так и в условиях неотделимости от биосферы.

Биосфера не представляет собою сплошного наполнения субстратами жизни, но она равномерно наполнена продуктами жизни, биоорганическими компонентами жизни, входящими в состав биосферы в состоянии чрезвычайного рассеивания, в виде ультра-ультра-минусовых концентраций.

Организмы всегда образуют более или менее редкие сгущения в биосфере.

Сгущения организмов непостоянны, они то уплотняются, то разрежаются; происходит периодическое увеличение или уменьшение числа организмов или центров жизни в биосфере. Но как бы ни расширялись и ни суживались в своих габаритах субстраты жизни в отдельных участках биосферы, общая сумма живого вещества в биосфере сохраняет определенную предельную величину насыщения в течение геологических веков (эонов).

Нельзя, однако, определенно сказать относительно постоянства величины и размеров самой биосферы в течение эонов; повидимому, биосфера, т. е. область заселения живыми существами, испытывает тенденцию к экспансии, а также периодические колебания расширения и сокращения.

В биосфере находится бесконечное множество специфических пород живого вещества, с течением времени некоторые породы исчезают полностью, другие частично, зато нарождаются новые, а все в совокупности испытывают постоянные изменения состава и свойств. Живое вещество в его бесконечных преобразованиях составляет диалектически неисчерпаемое множество специфических субстратов, состояний или форм существования, способных особыми путями преобразоваться или переходить одни в другие.

Уловить единство в построениях специфических субстратов жизни, уловить общность принципов течения биохимических процессов, выявить общность химических продуктов жизнедеятельности, возникающих при построении и распаде специфических субстратов в биосфере, как результат жизненных функций — вот те новые течения в области химии биосферы, которые должны найти свое выражение под знаком сравнительной биохимии, химии онтогенеза и филогенеза, и которые в более углубленной степени могут повести за собой понимание жизни

не только, к
как проявлен
Такого р
руется прот
ибо организ
чем среда о
Текучест
живого ве
сферы, лаб
субстратов
преобразов
генерация,
нений, ком
это должн
биосферы
Изучени
возможно,
они и был
лизация м
ном) состо
условием
существующ
ного мно
Находя
черпать
можем п
изъятым,
Такого
ности, в
стояний
своей су
опорным
для восп
всегда з
каковое
условно-
состояни
множест
данного
Так
форм п
цессов,
мов, та
фическ
вести
явлений
тивной
тели д
отноше
Так
чению
щества
40. с

не только, как проявления отдельного живого организма, но и, как проявления всей биосферы в ее неистощимой изменчивости.

Такого рода концепцией и подходом исследования анулируется противопоставление организма и среды его обитания, ибо организм не отделим от биосферы в меньшей степени, чем среда от организма.

Текучесть жизни, непрерывная смена форм существования живого вещества, постоянная качественная сменяемость биосферы, лабильность и непостоянство состава специфических субстратов жизни, мимолетность их стабилизации и вечность преобразований, распад и построение, расформирование и регенерация, исчезновение и рождение биоорганических соединений, комплексов, агрегатов, сгущений, структур и т. д. все это должно быть принято во внимание при изучении химии биосферы и химии организмов.

Изучение явлений природы, как полноценных реальностей, возможно, однако, только в их стабильных состояниях, хотя бы они и были только мимолетными эпизодами. Поскольку стабилизация моментов жизни, выраженная в стабильном (неподвижном) состоянии данной системы субстрата, является неизбежным условием познания, мы должны мыслить реальность всего существующего в биосфере, как результат квантования бесчисленного множества единичных моментов жизни.

Находясь на такой позиции, мы никогда не в состоянии исчерпать действительность жизненных состояний и никогда не можем признать никакое наблюдение, никакой факт вполне изъятый, неподвижный, вполне воспроизводимый.

Такого рода концепция и такого рода анализ действительности, в частности анализ мгновений жизни и мгновенных состояний субстратов жизни, совершенно неизбежны по самой своей сущности. Считая добытые факты лишь временными опорными точками и стремлении к оформлению новых позиций для воспроизведения явления, мы создаем себе не косное, навсегда закрепленное, незыблемое, ненарушимое представление, каковое было бы вовсе не реальным, а подвижное динамическое, условно-реальное понимание, соответствующее определенному состоянию стабилизации и предусматривающее необходимость множества иных подобных и неподобных состояний внутри данного мгновения или за его пределами.

Так как совершенно невозможен охват всех бесчисленных форм проявления жизни в биосфере и всех деталей всех процессов, совершающихся в живом веществе отдельных организмов, так как нельзя проследить всех превращений всех специфических субстратов, то нужно остановить выбор или произвести преднамеренный, произвольный отбор каких-то частей явлений, ориентируясь на показатели либо наибольшей оперативной доступности, либо наибольшей полезности. Эти показатели диктуются нам сферой практической жизни и социальных отношений.

Такая постановка проблемы о жизни, такой подход к изучению форм существования и подбор самых форм живого вещества или организмов, а также пути и цели изучения суб-

стратов жизни — технически, методически и методологически сопряжены с условиями, целями и формами существования человека в его современной социальной обстановке (социальная экология). Научные проблемы в какой бы то ни было отрасли знания, а тем более в области изучения жизни, во всех ее проявлениях, являются только тогда вполне действенными, полезными и необходимыми, если они непосредственно или через посредство идеологических предпосылок способствуют улучшению условий существования вида или класса для овладения природой, т. е. принципами движения действующих в биосфере сил (законов природы).

Каково бы ни было общее представление о природе этих сил, их мощности и подчиняемости, какова бы ни была наша временная, эпизодическая концепция о природе, мощности и подчиняемости биосферы, как искусственно стабилизированного осколка быстротекущих событий, эта концепция является реальной лишь поскольку она покоится на предпосылках и предусматривает практического порядка.

Вследствие этого наука о жизни (биология), наука о субстратах жизни (биохимия) в тех очертаниях, в каких они развертываются в современный отрезок исторического времени, вытекают из потребностей практической жизни, понимаемых в самом широком смысле, а именно, как потребность подчинить систематическому исследованию те силы биосферы, которым подчинено все в биосфере.

J. Jeans.
K. Buch.
der nordbalt
Brussow
стр. 18.
O. Stutz
der experiment
der Metalle. E
F. Mac I
dity and Plant
J. Aub,
Medicine mon
A. Keh
(содержание
H. Wich
17, 197 (1934)
G. von I
стр. 30.
W. Urry
(1933), стр. 35
В. Бело
А. Иль
стр. 48.
Schoen
(проблема ас
P. Tras
стр. 59.
Ch. Sch
tical Geology
A. Defa
В. И. Ве
Д. Нал
O. Krü
В. Шу
H. Bige
N. A. M
A. W. T
электрически
Mathe
Jordor
1933, стр. 12
Viswa
Nil-Ra
миллиарды угл

Дополнительная литература.

- J. Jeans. The Universe around us. 1933, стр. 2.
- K. Buch. Untersuchungen über gelöste Phosphate und Stickstoff-Verbindungen in der nordbaltischen Meeres-Gebieten. 1932, стр. 18.
- Brussow. Ueber ein Kieselbakterium. Archiv f. Mikrobiologie. 4, 1, 1933, стр. 18.
- O. Stutzer. Die wichtigsten Lagerstätten der Nicht-Erze. 1933. Handbuch der experimentellen Pharmakologie, III Band, 2 Teil, Allgemeines zur Pharmakologie der Metalle. Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel. 1934, стр. 20, 21, 22, 23.
- F. Mac Lean. Significance of Manganese, Iron and Aluminium to Soil Acidity and Plant Life, стр. 21.
- J. Aub, L. Fairhall, A. Minot and P. Reznikoff. Lead poisoning. Medicine monographs. 7, (1926), стр. 23.
- A. Kehol, F. Thamann and J. Cholak. Journal Ind. Hyg. 15, 257 (1933) (содержание свинца в организмах) стр. 23.
- H. Wichmann. Report in metals in food. Journal Assoc. official. Agr. Chem. 17, 197 (1934), стр. 23.
- G. von Hevesy. Chemical Analysis by X-Rays and its applications. 1933 стр. 30.
- W. Urry. Helium and the Problem of Geological Time; Chem. Rev. 13, 305 (1933), стр. 35.
- В. Белоусов. Вопросы геологии гелия. 1933, стр. 35.
- А. Ильинский. Ареал и его динамика. Советская Ботаника, 1933, № 5 стр. 48.
- Schoen. Ann. biol. soc. roy. sci. med. nat. Bruxelles Ann. 51, 84 (1932 (проблема асимметрии в биохимических процессах), стр. 50.
- P. Trask. Origin and environment of source sediments of petroleum. 1932, стр. 59.
- Ch. Schuchert and C. Dunbar. A. Textbook of Geology. Part II. Historical Geology. 1933, стр. 60.
- A. Defant. Gezeitenprobleme des Meeres in Landnähe. 1925, стр. 59.
- В. И. Вернадский. Проблемы биогеохимии. 1934, стр. 49.
- Д. Наливкин. Учение о фациях. Условия образования осадков, стр. 61.
- O. Krümmel. Handbuch der Ozeanographie. I, стр. 72.
- В. Шулейкин. Физика моря. I. Динамика, термика, оптика. 1934, стр. 72.
- H. Bigelow. Oceanography. 1932, стр. 72.
- N. A. Maximow. The Plant in Relation to water. 1929, стр. 73.
- A. W. Thomas. Journal Am. Leather Chem. Assoc. 29, 3, 52 (1934) (Изоэлектрические точки протеинов. Библиография) стр. 81.
- Mathews. Physiological Chemistry. 1930, стр. 125.
- Jordon and Falk. The newer Knowledge of Bacteriology and Immunologie. 1933, стр. 126.
- Viswa Nath. Some Aspects of Plant Nutrition, 1932, стр. 231.
- Nil-Ratan-Dhar. Journal Indian Chem. Soc. 11, 145 (1934) (теория ассимиляции углерода растениями), стр. 289.

A. Stoll. Ein Gang durch biochemische Forschungsarbeiten. 1933 (хлорофилл и фотосинтез), стр. 289.

R. Oltman. A New Method and Instrument for the Quantitative Determination of Chlorophyll. Plant Physiology. 8, 321 (1933), стр. 289.

J. Johnson и D. Hahn. Pyrimidines: their amino- and aminoxyderivatives. Chem. Rev. 13, 193 (1933), стр. 295.

R. Feulgen. Chemie und Physiologie der Nucleinstoffe. 1923, стр. 295.

Kohn-Abrest. Precis de chimie toxicologique. 1934. стр. 381.

F. Flory и H. Zangger. Lehrbuch der Toxikologie. 1928, стр. 381.

R. Degkwitz. Lipoide und Jonen. 1933, стр. 382.

Trumper and Cantarow. Biochemistry in internal Medicine. 1933 (Химия крови, гормоны, витамины, диабет), стр. 461, 479.

Авгит 45
Авитаминозы
Автогенная и
Автогенность
ва 9
Автолиз 256,
Автолизаты 3
Автофагия 37
Агар 25
Агглютинация
Агглютинины
Аглюконы 53
Агматин 347,
Агроцеринов
Аденаз 308,
Адениловая
Аденилпироф
Аденин 296,
Аденин, в мь
Адениннукле
те 252
Аденинпирон
тракте 252
Аденозин 30
Аденозиноги
Аденозино-д
Адипиновая
Адисононая
Адреналин
355, 462, 4
Адреналин,
337
Адреналинх
Адреналон 3
Адсорбагы 6
Адсорбенты
Адсорбцион
Адсорбция
Адсорбция
Азгормоны
Азелаиновая
Азлактоны
Азот 10, 12,
57, 58, 58
Азот, фикса
Азотаза 560
Алкалоиды
Алкалоиды
Аконитовая
Акорин 541
Акриловая
593. 618
Акриловая
Акриловое

УКАЗАТЕЛЬ ПРЕДМЕТОВ.

- Авгит 45
 Авитаминозы 483
 Автогенная инфекция 9
 Автогенность состава живого вещества 9
 Автолиз 256, 257, 414, 609
 Автолизаты 365, 366
 Автофагия 377
 Агар 25
 Агглютинация 103, 118, 121, 125
 Агглютинины 21
 Аглюконы 536, 541, 617
 Агматин 347, 349
 Агроцериновая кислота 560
 Аденаза 308, 618
 Адениловая кислота 463
 Аденилпирофосфорная кислота 590
 Аденин 296, 353, 481, 621
 Аденин, в мышечном экстракте 252, 253
 Адениннуклеотид, в мышечном экстракте 252
 Аденинпиронуклеотид, в мышечном экстракте 252, 255, 305
 Аденозин 303, 463, 618
 Аденозингидролаза 308
 Аденозино-дезамидаза 308, 618
 Адипиновая кислота 391
 Адисонова болезнь 336, 492
 Адреналин 175, 194, 195, 334, 336, 337, 355, 462, 492, 493
 Адреналин, физиологическое действие 337
 Адреналинхинон (омега) 338
 Адреналон 337
 Адсорбагы 607, 608
 Адсорбенты 607, 608
 Адсорбционные соединения 85
 Адсорбция 411, 607, 610, 615
 Адсорбция энзимов 264
 Азгормоны 462
 Азелаиновая кислота 391, 406
 Азлактоны 147
 Азот 10, 12, 14, 16, 17, 24, 42, 43, 44, 51, 57, 58, 58, 73, 90, 110, 434, 562, 603
 Азот, фиксация бактериями 557, 560
 Азотаза 550
 Алкалоиды 353, 361
 Алкалоиды опия 363
 Алкалоиды, хинной корки 362
 Акониловая кислота 573
 Акорин 541
 Акриловая кислота 201, 202, 333, 576, 593, 618
 Акриловая кислота, из аланина 331
 Акриловое брожение 576
 Акроза 480, 598
 Акролеин 200, 202, 203, 597, 598
 Акролеилмочевина 298
 Акропептидная связь 229
 Акропептиды 229, 230
 Активаторы 410, 420, 616
 Активные молекулы 615
 Активный ряд 39
 Активные центры 91
 Актиний 32
 Актиниосвинец 37
 Акцепторы водорода 251, 594, 616
 Акцепция кислорода 594
 Алабам 33
 Аланил 208
 Аланилаланин 146, 214, 224
 Аланил-глицин 208
 Аланил-глицил-глицин 214
 Аланил-лейцил-глицин 214
 Аланил-глицил-тирозин 210, 221
 Аланин 110, 130, 131, 144, 147, 148, 148, 150, 153, 156, 160, 161, 162, 163, 170, 174, 175, 177, 178, 200, 202, 209, 331, 333, 358
 Аланин, в моче 351
 Аланин, в мышечном экстракте 252
 Аланинанигидрид 224
 Аланинфосфовольфрамат 161, 163
 Альдол 409
 Алейритиновая кислота 384
 Алейрон 603
 Алексины 621
 Ализарин 541
 Алкалицеллюлоза 554
 Алкалоидные реактивы 113
 Алкалоиды 174, 353, 437, 461, 480, 497, 536
 Алкалоиды нефтяные 364
 " пиперидиновые 361
 " хинолиновые 352
 Алкоголаза 616
 Алкоголи, из аминов 331
 " амиловые 588, 597
 " жирные 382, 386, 400, 483
 " непредельные 386
 " предельные 386
 " циклические 386
 Алкоголь 622
 Алкоголь
 " акриловый 412
 " бутиловый 412
 " гексиловый 412, 588
 " гептиловый 412, 588
 " изоамиловый из лейцина 331
 " изобутиловый 420, 588, 597

- Алкоголь изобутиловый, из изовалина 331
- " карнаубовый 386
 - " кониферилловый 356, 536, 537
 - " липидные 393
 - " метиловый 412, 569, 592, 616
 - " метиловый, из гликоколя 331
 - " метиловый, из триметиламина 353
 - " миристоолеиновый 386
 - " нониловый 412
 - " норбутиловый 589
 - " норпропиловый 588
 - " оксibenзиловый 546
 - " октодециловый 386, 395
 - " олеиновый 393, 394
 - " пальмитиноолеиновый 386
 - " пропиловый 412, 597
 - " селахилловый 394, 399
 - " стеариновый 393
 - " химиловый 399
 - " этиловый 128, 393, 412, 555, 556, 560, 573, 576, 576, 577, 588, 589, 592, 597, 598, 604, 605, 606, 607, 618
 - " этиловый, из аланина 331
 - " в тканях 583
- Алкоголь-оксидаза 618
- Аллантоин 297, 618
- Аллантоиназа 308
- Аллергены 120
- Аллергия 120
- Аллофан 117
- Аллофановая кислота 114
- Алло-форма 208
- Аллохолестерол 447
- Ал-протеины 222
- Алюминий 10, 12, 12, 14, 21, 35, 51, 57, 78, 200, 461
- Алюмосиликаты 45
- Альбуминаты 41
- Альбумины 86, 97, 601, 603, 620
- Альбумозы 268, 605
- Альгин 25
- Альдегид
- " гептиловый 406
 - " гликолевый 232, 598, 599
 - " глицериновый 406, 579, 580
 - " изобутиловый 420
 - " кротоновый 597
 - " моноазелаиновый 407
 - " муравьиный 347, 373, 374, 597
 - " оксибутиловый 409
 - " пеларгоновый 407
 - " пропионовый 202
 - " салициловый 536
 - " энантиловый 406
- Альдегидаза 610
- Альдегидомутаза 618, 621
- Альдегидраза 583
- Альдегиды 155, 433
- Альдегиды, оксинитрилы 178
- Альдобионовая кислота 576
- Альдогексозы 518
- Альдогексопираноза 532
- Альдогексофураноза 534
- Альдозы 502, 599
- Альдозы, нитрилы 510
- Альдозы, оксимы 510
- Альдольная конденсация 595
- Альдопентозы 510, 518
- Алькаптонурия 333, 334
- Алькаптохром 335
- Альтерация 103
- Альфацеллюлоза 554
- Альфачастицы 32, 34
- Амарин 55
- Амбра 395
- Амигдалаза 542, 613, 617
- Амигдалин 538, 541, 542, 612, 613, 617
- Амигдалоза 538
- Амилоиды 316
- Амиды 22
- Амилазы 562, 563, 565, 566, 569, 607, 610, 615, 617
- Амилобиоза 563, 567
- Амиловый алкоголь, изомеры 412, 413
- Амилодекстрины 568
- Амилозный тип 550
- Амилокоагулаза 562
- Амилолиз 566, 567
- Амилопектин 562, 563, 567
- Амилосинтеза 565
- Амилотриоза 563, 564, 567
- Амилофосфатаза 565
- Аминирование кетокислот 333
- Аминоакриловая кислота 201
- Аминоакриловая кислота, предшественник аланина 231
- Аминоакриловая кислота, предшественник диаминокислот 234
- Аминоальдегиды 151
- Аминоацетальдегид 354
- Аминоацетон 152
- Аминоацилы 110, 112, 139, 205, 213, 214, 215
- Аминобутирил-глицин 214
- δ-аминовалериановая кислота, превращение в β-аминоэтилметил-кетон 331
- Аминоглицериды 151
- Аминоглюкуроновая кислота 317
- Аминоглюциды, содержание в белках 314
- Аминодиоксимасляная кислота 443
- Аминокислоты 22, 87, 92, 95, 96, 109, 110, 114, 123, 127, 129, 140, 141, 144, 145, 145, 147, 155, 158, 159, 160, 161, 161, 162, 163, 172, 173, 200, 201, 202, 203, 204, 352, 388, 415, 472, 473, 541, 560, 561, 582, 590, 605, 608, 616, 618.
- γ-аминомасляная, из глутаминовой кислоты 331
- β-аминопропионовая, из аспарагиновой кислоты 331
- Аминокислоты, амиды 152
- " ароматические 356
 - " базические 166
 - " биодериваты 325
 - " дезаминирование деги-дрогенизационное 331

Аминокислоты, дезаминирование гидро-
литическое 329, 330
" дезаминирование окис-
лительное 330
" декарбоксилирование 331
" дериваты 150
" ацетильные дериваты 147
" бензоил-уретановые де-
риваты 212
" бруциновые производ-
ные 148
" гексоновый азот 157
" гуминовый азот 157
" колориметрическое опре-
деление 159
" константы адсорбции уг-
лем 327
" константы диссоциации
87
" кормление растений 353
" манометрические опре-
деления 158
" медные соли 150
" метаболизм 325
" метод Барнета 162
" " Бойда 171
" " Гаусмана 158
" " Дакина 160
" " Дакина с мочево-
й кислотой 159
" " Дамодарана 158
" " Май и Розе 159
" " норбутаноловый
160
" " Сакагучи 159
" " Сулливана 159
" " Тауна 161, 162
" " Таун-Бразьера 170
" " фенольного реак-
тива 159
" " Фишера 161, 169
" " Флеминга 159
" " Фолин-Луней 159
" " Фолин - Маренци
159
" " Формана 161, 162
" " формольного ти-
трования 157
" " Фюрта 159
" " Ханке и Кесслера
159
" " Шрейвера 161
" микрометоды определе-
ния 170
" экстинктиметрическое
определение 159
" аминоазот по Ван-Слай-
ку 157, 171
" действие микробов 328
" энзиматическое превра-
щение в мочевины 350
" β-нафталин-сульфо-дери-
ваты 152
" оксидоредукция 332

Аминокислоты, окисление углем 326
" действие радона 329
" рацемизация 145, 146
" селекция в организме 236
" стереонатуральные моди-
фикации 213, 332
" фталильные дериваты 154
" содержание в хилусе 250
" эстеры 151
Аминолиз 156, 327
Аминопимелиновая кислота 143
Аминопептидазы 262, 264
Аминопурин 295
Аминосакхариды 123
Амины 22, 119, 379, 398
" их дезаминирование 131
" летучие образования из нитри-
лов жирных кислот 329
Аминоэнзимы 215
Аммиак 42, 43, 44, 105, 110, 129, 142,
164, 200, 379, 411, 464, 538,
557, 560, 586, 601, 618
" происхождение 328
" синтез растительного белка 351
" из триметиламина 353
" в хлопке 351
" реакция 351
Амнион 574
Амфолиты 610
Анабиоз 368
Анаготоксическое действие 438
Анализ циклопептидный 168, 169
Анастерол 475
Анатоксины 122
Анафилаксия 118, 121
Анаэробное разложение 558
Ангидридо-ди-кето-пиперазин-уксусная
кислота 152
Ангидриды пептидов 216
Ангидроглюкоза 551
Ангидрозный тип глюкоидов 550
Ангстремы 52
Анилин 507
Аниомеры 83, 84
Анион протеиновый 83
Ансерины 141, 343, 349
" в мышечном экстракте 252
Антагонизмы 62
Антигемолизины 445
Антигены 92, 117, 118, 119, 120, 123, 619
Антиингибиторы 582
Антилепрозные вещества 385
Антипелагический фактор РР 495
Антипирин 313
Антиподы 51, 145
" натуральные 612
Антирахитность 477, 479
Антисептические вещества 365
Антитела 118, 123, 125, 463,
Антитермосыворотка 104
Антитоксины 118
Антифаги 378
Антоцианы 540, 541
Антраниловая кислота 341
Антрациты 35

- Антропозоксиколовая кислота 459
 Апатит 18, 45
 Апигенин 540
 Апиин 540, 541
 Апиоза 502, 503, 540, 541, 542
 Апохладиеновая кислота 459
 Апохолановая кислота 459
 Апохолевая кислота 455, 456, 457, 459,
 Арабан 540, 568, 569, 570
 Арабиназа 569, 570
 Арабиноза 493, 503, 505, 507, 516, 521,
 522, 529, 530, 538, 569, 570, 572, 576, 596
 Арабитол 559
 Арабокетоа 598, 599
 Арабопираноза 532, 533
 Аработриметоксиглутаровая кислота 526,
 530
 Арагонит 18
 Арахидоновая кислота 398, 435, 436
 Арахилловый спирт 386
 Арахиновая кислота 383
 Арбутин 537, 541, 544
 Арбутиназа 610
 Аргиназа 164, 166, 262, 345, 356, 493,
 582, 610, 611
 Аргинил-аланин 216
 Аргиниларгинин 216
 Аргинил-валин 216
 Аргиниллизилглутаминовая кислота 221
 Аргинил-оксипролин 216
 Аргинин 22, 110, 115, 116, 132, 133, 139,
 142, 144, 145, 154, 155, 157, 158, 160,
 161, 162, 164, 166, 169, 175, 182, 200,
 203, 348, 349, 353, 356, 358, 464, 560,
 601, 618
 Аргинин, действие аргиназы 345
 Аргинин, в мышечном экстракте 252,
 253
 Аргинин-флавиант 164
 Аргининовая кислота 345
 Аргининодезамидаза 349
 Аргон 27, 36
 Арг-протеины 222
 Ареал 9, 48, 49
 Арекаидин 360
 Ареколин 360
 Аркаин 347, 349
 Археозой 58
 Асептические условия 365
 Аскорбиновая кислота 489, 490, 491, 493,
 494
 Аскостерол 475
 Аспарагил-аспарагиновая кислота 152
 Аспарагилглицинангидрид 219
 Аспарагин 152, 167, 349, 351, 358, 586,
 592, 618
 Аспарагиназа 586, 618
 Аспарагиназа, в дрожжах 262, 263
 Аспарагинилтирозин, отношение к трип-
 сину 263
 Аспарагиновая кислота 110, 132, 133, 136,
 140, 148, 150, 152, 156, 157, 161, 162,
 164, 167, 169, 171, 175, 181, 200, 331,
 333, 584, 586, 590, 591, 601, 618
 Аспарагиновая кислота, в моче 351
 632
 Аспарагиновая кислота, в растениях 234
 Аспартаза 586
 Ассимиляция углерода 57
 Асфальтиты 562
 Ауксимоны 480
 Ауксины 474, 475
 Аутогемотерапия 463
 Аутооксидация 326
 Аутооксидация угля 425
 Аутолизины 365
 Аутоцепторы 80
 Ахродекстрин 565
 Ахродекстрины 568
 Ацетальдегид 163, 409, 465, 577, 578,
 583, 584, 585, 586, 588, 589, 590, 594,
 596, 600, 616, 618
 Ацетальдомелон 590
 Ацетилбензоил 116
 Ацетилбуфоталеин 205
 Ацетилен 201, 555, 597, 598, 600
 Ацетилирование, белков 227
 Ацетил-метил-карбинол 372, 430, 584
 Ацетилпролин 147
 Ацетилхолин 355, 437
 Ацетил-хлорглюкоза 563
 Ацетил хлор-мальтоза 563
 Ацетилцеллюлозы 554, 555
 Ацетилцистин 147
 Ацетобром-глюкозы 509, 524
 Ацетоброммальтоза 565, 567
 Ацетон 430, 576, 586, 587
 Ацетионовая конденсация 585, 595
 Ацетон 451, 573, 576, 614, 622
 Ацетон-галактоза 591
 Ацетон-глюкозы 522, 535, 537, 591
 Ацетонирование сахаров 535
 Ацетон-фруктоза 591
 Ацетоновое брожение 568
 Ацетоуксусная кислота 348, 349, 585, 592
 Ацетоуксусный эфир 388
 Ацидамидные комплексы 114
 Ашамин 355
 Аэробизм 583
 Базедова болезнь 338, 482
 Бактериолизины 377
 Бактериофаги 377
 Бактериофаговые препараты 378
 Бактерицидная температура 357
 Бактерицидное действие 373
 Барбитуровая кислота 114, 507
 Барий 11, 12, 28
 Барьер противотоксический 118
 Батилловый спирт 394, 399
 Белки 433, 445, 560, 561, 566, 600, 601,
 603, 604, 605, 607, 619
 Белки, расщепление автоклавное 128
 " активные, пассивные 235
 " ангидридное растворение 97
 " ангидридное расщепление 227
 " вязкость растворов 82
 " гидратация 98, 99
 " глюцидация 333
 " глюцидные группы 169

денатурация
 ионизация
 кальциация
 катализатор
 катализатор
 коагуляция
 в кормов
 кровечуж
 крови, 276, 277
 липидация
 минерализация
 мицелла
 полноцен
 превраще
 раститель
 редуцир
 резервны
 строение
 строение
 227
 структур
 цистини
 экстрак
 Белковые веще
 104, 105, 106,
 118, 119, 120,
 Белковые веще
 95, 96
 Белковые веще
 " гидр
 " отбр
 " отбр
 Белок из дрож
 Бензальдегид
 Бензальдоксозол
 Бензантрацен
 Бензилацетила
 Бензин 382
 Бензо-глюкози
 Бензоилаланин
 Бензоилглико
 Бензоилглюку
 Бензоил-поли
 Бензойная ки
 Бензол 541
 Бензол-карбо
 Бензольное к
 Бензопирен 4
 Бензохинон 5
 Бензсульфог
 Бентос 59, 61
 Бербероновая
 Бергенизация
 Берибери 48
 Бериллий 11
 Бертолиды 8
 Бетаиногены
 Бетаины 154
 " дейс
 " в м
 " обра
 Бетаокислен
 Бетацеллюло

Белки денатурация 102, 108
 ионизационные состояния 83
 ионизация 98
 кальцинация 333
 катализатная смесь 169
 катализаты 170
 коагуляция радиевая 105
 в кормовых средствах 380
 кровечужеродные 609
 крови, разделение на фракции 276, 277
 липидация 333
 минерализация 333
 мицелла 224
 полноценные, неполноценные 235
 превращение в сахар 333
 растительные 90
 редутивное расщепление 227
 резервные 235
 строение 168
 строение, уреидные комплексы 227
 структурные 235
 цистинизация 333
 экстракционные фракции 170
 Белковые вещества 43, 99, 100, 101, 102, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 113, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 127, 128
 Белковые вещества, см. Протеины 89, 90, 95, 96
 Белковые вещества (протиды) 97
 гидролизаты 472
 отбросы 378
 отбросы растительные 380
 Белок из дрожжей 310
 Бензальдегид 200, 538, 542, 617
 Бензальдоксазолон 153
 Бензантрацен 472
 Бензилацетиламиноацетон 153
 Бензин 382
 Бензо-глюкозиды 536
 Бензоилаланин 163
 Бензоилгликоколь 150
 Бензоилглюкуроновая кислота 575
 Бензоил-полипептиды 215
 Бензойная кислота 373, 575, 618
 Бензол 541
 Бензол-карбоновые кислоты 561
 Бензольное кольцо 536
 Бензопирен 472
 Бензохинон 588
 Бензсульфогидроксамовая кислота 507
 Бентос 59, 61
 Бербероновая кислота 364
 Бергенизация углей 562, 597
 Берибери 481, 496
 Бериллий 11, 14, 28, 34, 39
 Бертолиды 88
 Бетаиногены 353
 Бетаины 154, 352, 353, 433, 481
 действие дрожжей 353
 в мышечном экстракте 252, 253
 образование в растениях 353
 Бетаокисление 388, 410
 Бетацеллюлоза 554

Бетачастицы 36
 Бетоницин 354
 Бехеновая кислота 383, 405, 436
 Биксин 482, 488
 Билиановая кислота 458
 Билирубин, строение 284
 Билирубиновая кислота 284
 Билоидиновая кислота 458
 Биогенные элементы 8
 Биогеохимическая география 69
 Биогеохимические принципы 50
 Биоглюкозидазы 567
 Биодериваты 73
 Биоглюкоза 567
 Биодинамические факторы 92
 Биоза 553
 Биозан 563
 Биокатализ 609
 Биокатализаторы 462, 620
 Биокаталитические системы 9
 Био-коллоиды 74
 Биолаза 567
 Биолиз 39
 Биолизаты 328
 Биолитогенез 42
 Биологический оптимум 410
 Биологическое титрование витаминов 478
 Биолюминесценция 55, 618
 Биомасса 69
 Биометрические показатели 48
 Биоорганические соединения 73
 Биос 474, 480, 482, 489, 496, 592
 Биотопы 39
 Биофильные элементы 8, 10
 Биофотохимический эффект 53
 Биохимический процесс 9
 Биоценозы 69
 Битуминизация 399
 Битумы 23, 399, 471, 562
 Биурет 117, 351
 Биуретовая реакция 114
 Богхеды 399
 Боевое дело 379
 Болезнь Бека 70
 Болотный газ 558
 Бомбицестерол 448
 Бор 10, 11, 12, 14, 27, 28, 34, 40, 41
 Борная кислота 373
 Ботулизм 366, 367
 Брассидиновая кислота 390
 Брассиловая кислота 391
 Брожение 20
 Брожение азотное 557
 " алкогольное 474, 616
 " вязкое 571
 " метановое 44, 558
 " продукты 622
 " слизевое 571
 " фумаровое 571
 Бром 10, 12, 14, 26, 27, 70, 373, 466, 506
 Бром в тресковом жире 398
 Бромацетоллиз 565
 Бромелин 618
 Бром-изо-валерил-аланин 211

Бром-пропионил-аланин 211
Бронзовая болезнь 336, 492
Брунст 470
Букет консерва 371
2,3-бутиленгликоль 572, 576, 584, 586, 587
Бутилметил-кетон 410
Бутиловый алкоголь 597
Бутироцистеин 313
Буфоксин 205, 357, 445, 450
Буфоталейн 460
Буфоталин 347, 460
Буфотенин 347
Буфофагины 347
Бэкон 372

Валериановая кислота 383, 409, 417, 571, 576
Валеронитрил 585
Валилглицин, превращение в 3-метил-2-кетобутирил-глицин 225
Валин 110, 130, 131, 148, 157, 160, 161, 200, 203
Валин, в моче 351
Вальденаза 146, 149, 612
Вальденово перемещение 149
Ванадий 10, 12, 23, 41, 43,
Ванилин 537
Везальтин 434
Вератриновая кислота 336
Вернин 305
Вигантол 478
Вид 11, 14, 61, 120
Вид, происхождение 66
Вид, полиморфизм 60
Видоспецифичность 93
Винная кислота 587, 592, 594
Винокурение 565, 600, 606, 607
Виргиний 33
Вискозирование 554
Висмут 11, 22, 28, 38
Витадериваты 73, 462
Витакаротины 462
Витамин А 482, 483, 486, 488
Витамин антиневритический 481
Витамин А, стандарт 488
Витамин В 488
Витамин В₁ 248
Витамин С 489
Витамин D 379, 475, 477
Витамин D Активность 478
Витамин Е 495
Витаминотранспорты 497
Витамины 21, 92, 346 462, 463, 479, 480, 499, 500
Витамины, стандарты 478
Витамины, эталоны 481
Витапептиды 462, 465
Витастеролы 445, 459, 462, 479, 485
Витауронины 462
Вителлин 318
Вицианаза 542, 617
Вицианин 538, 617
Вицианоза 542
Вицин 539

Вода 42, 74, 77, 473, 593
" аффинитет 75, 79, 99
" вымерзание 368
" коллоидная 76
" метаболизм 473
" морская 20, 21, 22, 26
" в организмах 15, 16, 17
" пленочная 74, 78
" разложение на ионы 93
" свободная 76, 77
" связанная 76, 77
" тяжелая 37
Водоемкость 74, 445
Водоемкость, тканей 466, 473
Водообмен в организме 472, 473
Водород 12, 14, 16, 17, 38, 58, 73, 110, 593
Водород гидрогенный 10
" насцентный 558
" получение 419
" тяжелый 37, 38
Воды, буровые 25
" минеральные 437, 438
Водяной газ 597
Волны ультра-короткие 370
Волос конский 223
Волосы 27
Вольфрам 11, 24
Ворвань 384, 386
Ворвань, очистка 417
Воск горный 384
" карнаубовый 384
" пчелиный 384
Воска 399, 561, 616
Восковые алкоголи 382
Воюкса 379
Высоливание 87, 113
Вязкость 106
Вяление мяса 370

Газ сернистый 61, 371,
Газ Т 371
Газ углекислый 57, 58, 61, 62, 73
Гадолеиновая кислота 384
Галактан 504
Галактоза 123, 439, 440, 441, 442, 443, 504, 505, 507, 512, 516, 519, 520, 521, 522, 526, 527, 542, 540, 569, 570, 572, 591, 592, 607, 611, 612, 614, 617
Галактозамин 314
Галактозаны 504
Галактолипиды 434
Галактоно-глюкуроновая кислота 515
Галактурононовая кислота 123, 515, 516, 569, 570, 617
Галегин 346
Галлий 11, 28
Галловая кислота 536, 537, 616
" в моче 334
Галлостерол 459
Галофиты 371
Гамабуфогенин 347
Гамабуфоксин 347
Гаммацеллюлоза 554
Гаптены 93, 437

Гаульмугровая кислота
Гаультерин 541, 542
Гаультерин 542
Гаультерин 542
Гексаамилозы 568
Гексагексозан 563,
Гексагидробензол 2
Гексадекан 395
Гексадеценная кислота
Гексан 508
Гексиленальдегид
Гекситолы 513, 518
Гексо-гидро-ψ-ионы
Гексозаны 554
Гексозодифосфатазы
Гексозофосфат 617
Гексозофосфорные
Гексозы 97, 502, 5
Гексокиназа 582, 5
Гексоновые основ
Гексопиранозы 52
Гели (желы) 74, 8
Гелий 35, 35
Гелионы 32
Гелицин 536
Гелициназа 610
Гематин 279
Гематиновые кислоты
Гематиновый комплекс
Гематопорфирин
Гемин 279, 482
Гемин, строение
Гемиделлюлозы 5
Гемоглобин 21, 2
113, 140, 158, 1
Гемоглобин, его
Гемоглобиновая
Гемолит 21, 118,
Гемолитины 445
Гемопиррол 280
Гемородин 372
Гемохромоген 2
Гемоцианин 40,
Генуинные вещества
Гентианоза 617
Гентибиоза 542
Гентизиновая кислота
Гентиобиаза 6
Гены 64, 620
Геолого-развед
Геохимическая
Гепарин 465, 6
Гептаацетилма
Гептакозан 39
Гептиловая кислота
Гептозы 502
Германий 11,
Героновая кислота
Герцианин 35
Герцинин 343
Гетерозидазы
Гетерозиды
Гетероциклические
Гетероциклические белки
Гетероциклические

Гаульмугровая кислота 383, 384, 385, 389
Гаультерин 541, 542
Геаза 542
Гейн 542
Гексаамилозы 568
Гексагексозан 563, 565
Гексагидробензол 232, 543
Гексадекан 395
Гексадеценовая кислота 384
Гексан 508
Гексиленальдегид 544
Гекситолы 513, 518
Гексо-гидро- ψ -ионон 397
Гексозаны 554
Гексозодифосфатаза 617
Гексозофосфат 617
Гексозофосфорные эстеры 255
Гексозы 97, 502, 503, 580
Гексокиназа 582, 590
Гексоновые основания 160
Гексопиранозы 520
Гели (желы) 74, 80
Гелий 35, 35
Гелионы 32
Гелицин 536
Гелициназа 610
Гематин 279
Гематиновые кислоты 280
Гематиновый комплекс 359
Гематопорфирин 274
Гемин 279, 482
Гемин, строение 284
Гемицеллюлозы 515, 551, 555, 557, 558, 617
Гемоглобин 21, 22, 27, 40, 85, 105, 112, 113, 140, 158, 168, 620
Гемоглобин, его функции, формула 272
Гемоглобиновая кислота 275
Гемолиз 21, 118, 436, 437
Гемолизины 445
Гемопиррол 280
Гемородин 372
Гемохромоген 272, 279
Гемоцианин 40, 112, 113, 275
Генуинные вещества 88
Гентианоза 617
Гентибиоза 542, 617
Гентизиновая кислота 335, 542
Гентиобиаза 617
Гены 64, 620
Геолого-разведка 70
Геохимическая энергия 9, 42, 46
Гепарин 465, 618
Гептаацетилмальтоза 563
Гептакозан 396
Гептиловая кислота 406, 410
Гептозы 502
Германий 11, 12, 24
Героновая кислота 485
Герцианин 354
Герцинин 343
Гетерозидазы 617
Гетерозиды 502, 515, 536, 563, 612, 617
Гетероциклические соединения, в строении белка 227
Гетероциклы 356

Гиалогены 314
Гиалоидиновый комплекс 314, 315
Гигриновая кислота 154, 358
Гигриновая кислота, платинат 165
Гигриновый комплекс 358
Гидантоин-дикарбимиллизин 349
Гидантоины 153, 160, 334
Гидракриловая кислота 591
Гидратазы 618
Гидратация 594
Гидратопектин 568, 569
Гидровитамины 495
Гидрогеназы 618
Гидрогенизация 594
Гидрогенолиазы 593
Гидроколлаген, отношение к трипсину, ■ KCNS 238
Гидро-коричная кислота 385
Гидроксивалериановая кислота 586
Гидроксивалин 464
Гидроксидиметокси-масляная кислота 529
Гидроксиламин 45
Гидроксиметилфурфураль 560
 α -гидрооксиоксидаза 584
Гидроксипиримидины 481
Гидрокситирамин 334
Гидролиз 80, 127, 128, 611
Гидролизатная смесь 129
Гидролазы 616
Гидроперекись бензоила 406
Гидроурацил 298
Гидрофилия тканей 473
Гидрофилы 79
Гидрофобы 75, 79
Гидрохинон 335, 537, 541, 544
Гидроцеллюлоза 555
Гидроцепторы 80
Гипервитаминоз D 478
Гиперкальцемия 478
Гиперкальцификация костей 478
Гипернефромы 441
Гипоксантин 296, 559, 618
Гипоксантин, ■ мышечном экстракте 252, 253
Гипоксантиозин 303
Гипоксантиногидролаза 308
Гипостерол 475
Гипохлорит 155
Гиппуриназа 610
Гиппуриновая кислота 150, 460, 575, 618
Гипофиз 25, 465, 466, 468, 472
Гипофорин 341, 354
Гипс 18, 58
Гирудин 465
Гистамин 120, 193, 343, 344, 349
Гистаминаза 265
Гистидаза 618
Гистидил-глицин 212
Гистидин 22, 110, 115, 120, 136, 137, 145, 148, 154, 156, 157, 157, 158, 160, 161, 162, 164, 169, 175, 191, 192, 200, 203, 331, 343, 349, 358, 464, 559, 601, 618
Гистидин, биодериваты 343
" из глюкозамина 317
" в мышечном экстракте 252, 253

Гистидин, превращение в аргинин 348
 " превращение в ацетоксусную кислоту 348
 " преобразование в аспарагин 233
 Гистидиназа 262
 Гистидинцикат 162
 Гистидол 331
 Гистоллизаты 473
 Гистоцим 618
 Гист-протеины 222
 Глаз 466, 469
 Глазное яблоко 494
 Глауконовые кислоты 587
 Глиадин 85, 111, 113, 158, 167, 168, 220, 223, 601, 602, 605
 Гликогаллин 537
 Гликоген 582, 587, 590
 Гликогеназа 610
 Гликодезоксихолевая кислота 460
 Гликоколь 232, 331, 358, 460, 461
 Гликоколь, эстер, 151
 Гликолевая кислота 232, 573, 578, 592
 Гликолевая кислота из гликоколя 330
 Гликохолевая кислота 460, 461
 Глиоксалаза 579, 618
 Глиоксаль 578
 Глиоксилевая кислота 330, 573
 Глицераль 409, 516, 571, 576, 577, 579, 580, 593
 Глицеридазы 616
 Глицериды 383, 438, 560, 616
 Глицерилен-глюкоза 535
 Глицериновая кислота 577, 578
 Глицериновая кислота из серина 330
 Глицероза 592
 Глицероза (глицераль) 502
 Глицерол 128, 203, 398, 406, 409, 410, 417, 435, 439, 440, 535, 559, 563, 565, 576, 577, 579, 588, 589, 592, 595, 597, 598, 607, 608, 616, 617
 Глицерол, конденсация, расщепление белков 229, 230
 Глицероловая кислота 203
 Глицерон 502, 516, 577, 598
 Глицил 208
 Глицилаланилглицилтирозин 221
 Глицил-d-аланил-l-лейцин 208
 Глицил-d-аланин 208, 215
 Глициламиномалоновая кислота 217
 Глицинангидрид 224
 Глицилбетаин, в мелассе 353
 Глицил-глицин 151, 207, 214, 224, 349
 Глицилсеринангидрид 219
 Глицил-тирозин 214
 Глицилфенил-аланин 214
 Глицин 110, 120, 131, 144, 145, 150, 151, 158, 160, 161, 162, 163, 166, 170, 171, 174, 175, 176, 177, 200, 202, 205, 349, 352, 608, 618
 Глицин, в мышечном экстракте 252
 Глицинамины 223
 Глицинангидрид 218
 Глицинин 105
 Глицинин из сои 107
 Глицинпикрат 161

Глицил-l-пролин, отношение к энзимам 267
 Глиц-протеины 222
 Глобин 223, 272
 Глобин, аминокислотный состав, влияние возраста 276
 Глобуланы 87
 Глобулин томата 167
 Глобулины 86, 87, 97, 104, 601, 603
 Глутамин 167, 351, 464
 Глутаминовая кислота 110, 132, 133, 139, 140, 148, 157, 161, 162, 164, 169, 171, 175, 181, 182, 200, 203, 330, 331, 349, 351, 464, 544, 590, 591, 601
 Глутаминовый барий 164
 Глутаровая кислота 330, 406
 Глутатион 41, 106, 175, 190, 191, 220, 463, 482, 492, 566, 579, 610, 615, 621
 " активация катепсина 249
 " как аутооксидатор 250
 " гормональная функция 252
 " как донатор водорода 248
 " отношение к каталазе 249
 " каталитическая функция 251
 " реакция с метилглиоксалем 249
 " реакция с β -нафталинсульфохлоридом 249
 " соединение с металлами 251
 " хемотропическая функция 251
 Глутатионы GSSG и GSH, методы определения 248
 Глутеин 181
 Глутелин 601, 602, 603, 605
 Глутен 602
 Глутенин 601, 602
 Глутин 113, 220, 223
 Глутин, аминокислотный состав 240
 Глутиназа 238, 239
 Глутоген 237
 Глутоза 512, 576
 Глут-протеины 222
 Глюкаль, реакции 295
 Глюкоалкалоиды 539
 Глюкоарабиноза 617
 Глюкогезан 565
 Глюкоген 438, 504, 565, 567, 614
 Глюкогеназа 504
 Глюкоголозиды 600
 Глюкоза 41, 123, 433, 439, 446, 465, 493, 505, 506, 508, 511, 512, 513, 518, 519, 520, 521, 522, 532, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 545, 551, 555, 556, 557, 558, 562, 565, 566, 567, 570, 571, 572, 573, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 586, 587, 588, 590, 591, 593, 594, 595, 596, 599, 600, 604, 605, 611, 613, 614, 616, 617
 Глюкоза-дегидрогеназа 572
 Глюкоза-оксидаза 571, 572
 Глюкоза-пентаацетаты 509
 " фенилоазон 510
 Глюкозамин 97, 314
 Глюкозан 563

Глюкозидазы 410, 5
 Глюкозидный углевод 617
 Глюкозидо-глицерол 617
 Глюкозидо-липиды 123, 38
 Глюкозиды 541, 542, 610, 612
 Глюкозиды, созревание 510, 511
 Глюкозурия 540
 Глюкозурия, адрес 540
 Глюкозы, анилиды 580, 610
 Глюкозы, фенилгид 580, 610
 Глюколаза 580, 610
 Глюколактоны 52
 Глюколиз 463, 567
 Глюконовая кислота 570, 571, 572, 573
 Глюконо-глюкуро 570, 571, 572, 573
 Глюкопираноза 4
 Глюкопротеиды 2
 Глюкоредуктон 4
 Глюкуроновая кислота 507, 515, 516, 517
 Глюкофураноза 4
 Глюкоциамидин 590
 Глюцигенез 590
 Глюциды 89, 92, 600, 601, 603, 604
 Глюциды, содержание 600, 601, 603, 604
 Глюциды из жира 600, 601, 603, 604
 Глюциды, изомеризация 600, 601, 603, 604
 Глюцидофосфат 600, 601, 603, 604
 Гниение 366
 Глозиды 502, 503
 Гомогентизинон 36
 Гомологи 36
 Гомопилоновая кислота 35
 Гомохоллин 35
 Гомоцистеин 24
 Гомоцистин 24
 Гомоцитрулин 334
 Гормоны 92, 46
 " муцин 92, 46
 " млекопитающих 92, 46
 " надпочечников 92, 46
 " плаценты 92, 46
 " синтез 92, 46
 Гормостеролы 92, 46
 Гормотерапия 38
 Госсиполь 38
 Гракса 379
 Граминоголоз 379
 Гранатонин 379
 Гуааназа 308
 Гуанидин, в 253
 Гуанидин, при 253
 Гуанидиназа 253
 Гуанидинвалер 253
 Гуанидиноам 253
 Гуанидиновая 253
 Гуанидиновая 253

Глюкозидазы 410, 536, 541, 566, 567, 612, 617
Глюкозидный углерод 520
Глюкозидо-гликолевая кислота 612
Глюкозидо-липиды 383
Глюкозиды 123, 388, 439, 445, 497, 502, 541, 542, 610, 612, 617
Глюкозиды, созревание 541
Глюкозон 510, 511
Глюкозурия 540
Глюкозурия, адреналиновая 337
Глюкозы, анилиды 535
Глюкозы, фенилгидразин 510
Глюколаза 580, 610, 618
Глюколактоны 522
Глюколиз 463, 567, 581, 582
Глюконовая кислота 510, 514, 515, 522, 570, 571, 572, 573, 591, 592
Глюконо-глюкуроновая кислота 515
Глюкопираноза 463, 533, 546
Глюкопротеиды 271
Глюкоредуктон 493
Глюкуроновая кислота 123, 315, 333, 493, 507, 515, 516, 521, 555, 570, 575, 576
Глюкофураноза 463, 537, 540
Глюкоциамидин 346
Глюцигенез 590
Глюциды 89, 92, 95, 96, 110, 433, 438, 439, 600, 601, 603, 606, 615
Глюциды, содержание в белках 278, 314
Глюциды из жиров 408
Глюциды, изомеры 123
Глюцидофосфатаза 308
Глюциды, циклические 532
Гниение 366
Глозиды 502, 504, 536, 546, 612
Гомогентизиновая кислота 333, 335
Гомологи 36
Гомопилоновая кислота 344
Г-гомохолин 355
Гомоцистеин 244
Гомоцистин 244
Гомоцитрулин 142
Горденин 334
Гормоны 92, 461, 465, 466, 472, 480, 500
 " муцификации 471
 " млекогонные 470, 473
 " надпочечные 482
 " плацентарные 470
 " синтеза 472
Гормостеролы 445, 462
Гормотерапия 472
Госсиполь 380
Гракса 379
Граминоголозиды 600
Гранатонин 361
Гуаназа 308, 618
Гуанидин, в мышечном экстракте 252, 253
Гуанидин, превращение в мочевины 350
Гуанидиназа 350
Гуанидинвалериановая кислота 349
Гуанидиноамилеин 346
Гуанидиновая группа 115, 116, 141
Гуанидиновая кислота 345

Гуанидиновые производные 345
Гуанидиноксавалериановая кислота 349
Гуанидин-уксусная кислота 345
Гуанилнуклеиновая кислота 306
Гуанин 296, 379, 481
Гуанин, из чешуи рыб, из дрожжей 310
Гуаниновый пат 379
Гуано 43
Гуанозин 303, 618
Гуанозиногидролаза 308
Гуанозинодезамидаза 308, 618
Гулоза 503, 513
Гулоновая кислота 516
Гуминизация 561
Гумиты 562
Гумификация органических веществ 59
Гумми, дрожжевое 123
Гумус 559, 560, 561

Дегидраты 594, 618
Дегидратация 594, 595
Дегидрирование 92, 95, 594
Дегидрирование в мышце 256
Дегидрирование хлорофила 291
Дегидроапохолевая кислота 459
Дегидрогеназы 330, 414, 593, 618
Дегидрогеназы в мышце 256
Дегидродезоксихолевая кислота 457
Дегидродипептидаза 264, 265
Дегидролитохолевая кислота 457
Дегидрохолевая кислота 457
Дезаминазы 618
Дезаминазы 302, 610
Дезаминирование, редуцирующее 330
Дезоксибилиановая кислота 454, 458
Дезоксилипиды 295
Дезоксихолевая кислота 453, 454, 457, 459, 460
Декадная таблица 12
Декан 399
Декарбоксилаза 332, 570
Декарбоксилирование 595
Декстран 373, 504
Декстрин 504, 567, 568, 600, 604, 605, 606, 607
Декстриназа 617
Декстринизация 567
Декстриноген амилаза 566
Декстриноза 563
Декстринозан 563
Декстрозаны 504
Делигнификация 559
Дельфинидин 541
Демигелионы 32
Денат-белки 105, 106
Денагивизация 104
Денитрофикация 37, 43, 557
Деприматоры 420
Депсиды (дубильные вещества) 237, 402
Десмолазы 618
Десмолиз 576, 588, 595, 611
Десмолигический распад 101
Десмоэнзимы 327, 366
Десульфитирование 374
Детектор 53

Дефростация 368
 Децен 399
 Деценовая кислота 384
 Диабет 414, 463, 568
 Дназореакция 115
 Диаланилцистин 214
 Диалуровая кислота 302
 Диамилоза 568
 Диаминобиурет 114
 1-4-диаминобутан 332
 α, δ-диаминобутан 356
 ω-диаминовалериановая и ω-диаминока-
 проновая кислоты 332
 Диаминокислоты 151
 Диаминокислоты, декарбоксилирование
 332
 Диаминомонофосфатиды 434, 440
 Диаминопимелиновая кислота 143
 Диамины, дезаминирование 332
 Диаргинид 223
 Диастаза 538, 563, 567, 605, 615
 Диастрофизмы 61
 Диацетил 115, 372, 430, 586, 587
 Дибензальдиоксопептин 219
 О-О'-дибензиловый эфир ди-окси-пеп-
 тина 218, 219
 Дибензоиллизин 152
 Дибензоилорнитин 150
 Дибензоилтирозин 152
 Дибензоил-1-цистин 79, 80
 6-6-димброминдиго 342
 Дибромтирозин 41
 Димбромфенолиндифенол 492
 Дигалозиды 553
 Дигексозан 563, 564, 567
 Дигидроксистеариновая кислота 559
 Дигидрокси-фталевая кислота 546
 Дигидропирролаланин 136, 137
 Дигидропсевдоионон 396
 Дигидроэргостерол 475
 Дигиталоза 502, 503
 Дигитогенин 541
 Дигитонозид 475
 Дигитонин 445, 450, 540, 541
 Диглицеридофосфорная кислота 439
 Диглицил-пептин 218
 Ди-глюкозил-мочевина 535
 Диiodоксифенилаланин 134, 135
 Диiodтирозин 40
 Дикарбоксилазы 618
 Дикарбопептиды 463
 Дикетoadипиновая кислота 583
 Дикетопиперазины 216
 Диксантил-мочевина 144, 350
 Дилактон сахарной кислоты 515
 Дилейцин 217
 Димеры 174
 Диметиламинобензальдегид 115
 Диметилгистамин 343
 Диметил-гуанидин 346
 Диметилглюкоген 565
 Диметил-дигидрорезорцин 508
 Диметилнафталин 486
 Диметилсульфат 115
 Ди-метил-цикло-гексан 399

Диметокси-гидроксиглутаровая кислота 530
 Диметоксиянтарная кислота 523, 526
 Динитробензоилсерин 152
 Динитрохлорбензол, реакция на диоксо-
 пиперазины 226
 Диозиды 504
 Диоксан 382
 Диоксиацетон (глицерон) 406, 502, 577,
 588, 589, 5-2, 614
 2-3-диоксибутан 586
 Диокси-линолевая кислота 393
 Диоксопиперазин (пептин) 151, 464
 Диоксопиперазин-карбоновая кислота
 217
 Диоксопиперазины (пептины) 81, 160,
 163, 216
 Диоксопиперазины в белках (пептины)
 226
 Диоксистеариновая кислота 384, 392
 406
 Диоксифенилаланин (допа) 134, 135, 150,
 175, 333, 334, 335, 356, 618
 Диоксихоладиеновая кислота 456, 459
 Диоксихолановая или дезоксихолевая
 кислота 457
 Диоксихоленовая кислота 455
 Дипептидазы, дрожжевые 167, 262, 613
 Дипептиды 101, 613, 614
 „ отношение к гипобромиту 225
 Дипептилы 219
 Диполи 87
 Дипилеровское масло 362
 Дислизины 460
 Дисмутация 577, 578, 595
 Диспергирование 75, 422
 Дисахаразы 612
 Дисахарид 541
 Дисимметрия 50
 Дистеароазелаин 403
 Дитиокарбаминовые кислоты 153
 Дифарнезил 452
 Дифениламин 506
 1,4-Дихлорацетил-пептин 218
 Диета Билльса 28
 Диэтиленэнольная форма пептина 218
 Додеканол 386
 Додеценовая кислота 384
 Донаторы водорода 593
 Донация кислорода 594
 Допа (dopa) 334, 335, 336
 Допамеланин 336
 Допаоксидаза 335, 618
 Древесина 551, 555, 556, 557, 561
 Дрожжеадениловая кислота 305
 Дрожжевой сок 214
 Дрожженуклеиновая кислота 306
 Дрожжи, утилизация, состав, приме-
 нение 309
 „ влияние цианистого калия 327
 Дубление кожи 461
 Дубление кожи, теории и типы дубле-
 ния 241, 242
 Дульцитол 541, 572, 592
 Дэгра 403

Единица голубиная 488, 489

- " кроличья 471
- " крысиная 471
- " липазная 620
- " мышьяная 466, 470, 471
- " овсовая 474
- " пероксидазная 620
- " петушиная 469
- " сахарозная 619

Жасмон 396

Желатина 84, 85, 97, 98, 111, 112, 113, 116, 143, 166, 171, 379

Желатина, биолитическое расщепление 328, 329

Желатина, метилизоцианат 329

Железа слезная 483

Железо 10, 12, 14, 20, 20, 38, 39, 40, 43, 57, 58, 91, 98, 113, 376, 461, 493, 498, 589, 615, 616

Железомелный комплекс 22

Железо, катализатор дыхания 327

- " пирофосфат 596
- " в тресковом жире 398
- " ферментные системы 20

Железы молочные 470

- " эндокринные 471

Желирование 79, 569

Желтое тело 463, 470, 471

Желток яичный 435, 437, 440, 444, 448

Желчные вещества 459, 459

Желчные камни 448

Желчные кислоты 374, 410, 411, 447, 457, 615

Желчные кислоты, строение 452, 460

Желчь 448, 459, 460, 461, 506

Желы 74, 80

Жемчуг искусственный 379

Живое вещество 8, 9, 91, 619, 620, 621

Живое вещество, биоорганический состав 88

- " " порода 14

- " " чувствительность 9

Жидкость Феллинга 505

Жизненный процесс 63

Жизнь латентная 44

- " перманентность 64

- " плотность 48

- " потенциал и потенции 9

- " функции 8

Жизненный цикл 63

Жизненная энергия 64

Жир дрожжевой, церолин 409

Жир, шерстный 446

Жирные спирты, простые эфиры 394

Жирные кислоты 122, 379, 382, 384, 388, 398, 399, 400, 415, 433, 434, 435, 437, 438, 439, 440, 443, 558, 562, 584, 588, 593, 605, 616, 617, 622

Жирные кислоты, ангидриды 400

Жирные кислоты, восхождение гомологов 388

Жирные кислоты, гидрогенизация 394

- " " дикарбоновые 394

- " " дегидрогенизация 394

Жирные кислоты деградация (нисхождение) гомологов 387

" " декарбоксилирование 394

" " карбоксилирование 394

" " кетогенные 388

" " непредельные 384

" " нечетные 388

" " образования из аминокислот 330

" " окисление в организме 388

" " полимеризация непредельных 427

" " разделение 405

" " редукция 394

" " синтез 387

" " титр 405

" " четные 388

" " эфиры непредельные 418

Жирные пленки 383

Жирование 403

Жировая основа 429

Жирообразование 408

Жирообразование, стимуляция спиртом 409

Жиры 399, 406, 434, 438, 444, 445, 446,

- " анализ 471, 483, 610

- " ацетильное число 405

- " способы Вайса, Валлера, Гануса,

- Гюбля, Кауфмана, Маргошеса, Роземун-

- да Фокина-Грюна, родановый 404

Жиры, способы Варентраппа, Грюна и

- " Янко, Церевитинова, Эшера 405

- " гексабромидное число 405

- " гидроксилы спиртовые 405

- " гидроксильное число 405

- " иод. присоединение к двойной связи 405

Жиры, иодное число, внутреннее 405

- " кислотность 405

- " число омыления 405

- " перуксусная кислота 405

- " родановое число 404, 405

- " ртутное число 405

- " стеароловая кислота 405

- " тройная связь 405

- " ароматизация 407

- " аутоокислация 407

- " из белков 408

- " выделение 414

- " гидрогенизация 410, 417, 418

- " система перемешивания при гидро-

- дировании 418

Жиры, система циркуляции при гидро-

- дировании 418

Жиры, из глюкоидов 408

- " дезодорация 416, 417

- " диэлектрическая постоянная 404

- " добыча из отходов 379

- " животных морских 399

- " загрязнения 419

- " система перманентного катализа при гидро-

Жиры, кита 402
 " влияние климата 402
 " компаунд 429
 " неомыляемые фракции 394
 " неопредельность 404
 " обмыливание 410
 " отверждение 426, 427
 " очистка 414
 " жировые конста. ты 404
 " насекомых 402
 " перемещение двойной связи или
 Δ 418

- Жиры, переэстерификация 417
- » пищевые 400
- » показатель преломления 404
- » полимеризация 408
- » раффинирование 416
- » превращение ■ сахар 410
- » прессование 414
- » примеси 415
- » принцип Леша 418
- » прогорькание 406
- » схемы Энглера-Вейсберга и Паука 407

- Жиры, сахарификация 438
- „ свиной 383, 384
- „ твердые технические 418
- „ удельный вес 404
- „ черепахи 402
- „ экстрагирование 414
- „ эмбрионализмическое изменение состава 394

Жиры, эмульгирование 410, 411

Жмх 380,л415

Жом свекл вичный 607

Жордановы: 061

Закваска 605

Замор.живание, система Бердсея 369

Замша 242, 403

Замшевание 403

Запрет тели 410

Засолка рыбы, мяса 371

Zeаксантин 481, 482

Зейн 111, 118, 158, 166, 168, 171

Зеленое вещество 57

Зеркало серебряное 505

Зерно 600, 603, 604, 607

Зеротер 368

Зимаза 571, 590, 605, 607, 612, 620

Зимоактивное вещество 6) 8

Зимогаптическое вещество 608

Зимогены 615

Зимолабильность 608

Зимостабильность 603

Зимостерол 448, 4, 5

Зимосфат 580, 581

306 70

Золла 10, 16, 17, 73

Золы, в организмах 15

Золн 74, 81

Золото 10, 12, 24, 40, 70, 376

Зоомариновая кислота 384

Изатин 165

640

Известияки воноющие 29
Изоаамиламин из лейцина 331
Изоааминокислоты 140
Изобары 39, 39
Изобилиановая кислота 458
Изобуталанин 130, 131, 145, 178
Изобутиламин из изовалина 331
Изобутилен 420
Изовалин 130, 131, 137, 149, 162, 163, 175, 178, 331
Изо-валериановая кислота 330, 331
Изогуанин 305
Изодульцитол 540
Изоионные точки 85
Изолактоза 613
Изолеиновые кислоты 390
Изолейцин 130, 131, 137, 147, 148, 150, 164, 171, 175, 179, 203
Изолейцин-купрат 164
Изолейцин ■ моче 351
Изолинузиновая кислота 392
Изомальтоза 613
Изомеры стеариновой кислоты 386, 387
Изоморфные ряды 20
Изомочевина 345
Изоолеиновая кислота 418
Изопеллетерин 361
Изопрен 452, 485
Изорамноза 525
Изосахариновые кислоты 555
Изотопомеры 37
Изотопия 37
Изотопы 36, 38
Изохолестерол 447
Изоциановая кислота 350
Изоциануровая кислота 351
Изоэргостерол 447
Икра 435
Икс-лучи 52
Иллиний 34
Илы 558
Имбибиция 74
Имидазил-молочная кислота 349
Имидазил-пирувиновая кислота 349
Имидазил-пропионовая " 349
Имидазилэтиламин 343
Имидазилэтиламин, в мышечном экстракте 252
Имидазол 518
Имидазилакриловая кислота 331
Имидазол-карбоновая 518
Имидазоловая группа 115
Имидазолон, из фенилизоцианата глюкозамина 317
Иминоацилы 101, 205, 224
Иминокислоты 95
Иминопептидазы 262
Иммунизация 437
Иммунитет 487
Иммуноангиподы 123
Иммунодействия 124, 125
Иммунология 93
Иммуномерия 118
Иммунореакция 122, 123
Инверсия 420, 615

Инверт 607
Инвертаза 614, 615
Инвертин 607, 611
Ингибиторное дей-
Ингибиторное чис
Ингибиторы 410, 4
Ингибиторы, аси
гурация 411
Ингибция, токси
Индиго 174, 342, 3
Индигозин 539
Индикан 539
Индоксилсерная к
Индоп 187, 339, 3
Индолил-окси-про
триптофана 330
Индукторы 53
Индукция, биодина
Индэмульсин 542
Инерция, автоката
Инколунг 561
Инкреты 325, 500
Инкрусты 551, 55
Инозиназа 618
Инозиновая кисл
стракте 252
Инозитол 232, 543
Инсулин 22, 414, 4
Интерэкскреты 47
Инулаза 617
Инулин 504, 529,
Инулиназа 610
Инфекция 482, 48
Иод 10, 12, 14, 25
Иод, тироксинов
Иодная реакция
Иодное число 403
Иодоксидаза 25
Ионий 33, 590
Ионная сила 86,
Иономерия 83, 84
Ионон 396, 486
Ионы 74, 76
" адсорбция
" валентност
" гидратация
" концентра
Итаконовая кисл
Ихтиотирины 27
Ихтулин 314
Кадаверин 357
Кадмий 11, 12, 2
Казеид 321
Казеин 85, 97, 10
166, 167, 168,
334, 362, 488,
Казеины, амин
" молеку
" пептид
Кал 576
Калий 10, 12, 12,
38, 39, 40, 4
461, 590

Инверт 607
 Инвертаза 614, 615
 Инвертин 607, 611
 Ингибиторное действие 411, 411
 Ингибиторное число 411, 412
 Ингибиторы 410, 420, 426, 585, 621
 Ингибиторы, асимметрическая конфигурация 411
 Ингибция, токсина 122
 Индиго 174, 342, 542
 Индигозин 539
 Индикан 539
 Индоксилсерная кислота 342
 Индол 187, 339, 366
 Индолил-окси-пропионовая кислота из триптофана 330
 Индукторы 53
 Индукция, биодинамическая 595
 Индэмульсин 542
 Инерция, автокаталитическая 595
 Инколунг 561
 Инкреты 325, 500
 Инкрусты 551, 559
 Инозиназа 618
 Инозиновая кислота, в мышечном экстракте 252
 Инозитол 232, 543, 544, 545, 617
 Инсулин 22, 414, 463, 464, 465, 466, 567, 621
 Интерэкскреты 473
 Инулаза 617
 Инулин 504, 529, 617
 Инулиназа 610
 Инфекция 482, 485, 487
 Иод 10, 12, 14, 25, 27, 30, 70, 373
 Иод, тироксиновый 338
 Иодная реакция 563, 565
 Иодное число 403
 Иодоксидаза 25
 Ионий 33, 590
 Ионная сила 86, 88
 Иономерия 83, 84
 Ионон 396, 486
 Ионы 74, 76
 " адсорбция 82
 " валентность 82
 " гидратация 83
 " концентрация водородных 71, 84, 85
 Итаконовая кислота 574
 Ихтиотирины 271
 Ихтулин 314
 Кадаверин 357
 Кадмий 11, 12, 20, 24
 Казеид 321
 Казеин 85, 97, 105, 112, 113, 140, 141, 158, 166, 167, 168, 171, 217, 220, 223, 321, 334, 362, 488, 566, 613, 618
 Казеины, аминокислотный состав 320
 " молекулярный вес 320
 " пептиды, циклопептиды 320
 " содержание фосфора, серы 319
 Кал 576
 Калий 10, 12, 12, 14, 17, 18, 28, 34, 35, 36, 38, 39, 40, 41, 57, 58, 64, 65, 65, 91, 461, 590

Калий, участие в фотосинтезе 293
 Калий-феррицианид 506
 Каликреин 465
 Калье 322
 Кальций 10, 12, 14, 17, 18, 19, 28, 30, 36, 38, 40, 40, 41, 57, 58, 70, 70, 398, 438, 439, 461, 470, 479, 470, 493, 544, 568, 573, 615
 Кальций, казеинаты 321
 Кальций, фосфат 19
 Кальцит 18, 51
 Кальциферол 475
 Кальцификация хряща 477
 Камни, безоарные 460
 Камфора 430, 617
 Канаванин 143, 144, 207
 Каналин 144
 Канцерогенные вещества 472
 Каолин 607, 608, 609
 Каолиновое ядро 45, 46
 Каприловая кислота 383, 417
 Каприлолауромиристин 401
 Каприновая кислота 417
 Капроновая кислота 383, 417
 Карамелизация 606
 Карбамилглицин 142, 143
 Карбамирование 142
 Карбамилорнитин 150
 Карбаминовая кислота 130, 131, 153, 328
 Карбид кальция 201
 Карбиды 59
 Карбимид 599
 Карбогидразы 612, 617
 Карбоксилаза 583, 614
 Карбоксило-энзимы 215
 Карбоксилполипептидазы 262, 264
 Карболигаза 587
 Карболигез 595
 Карбометокситирозин 215
 Карбометоксиформилтирозин 215
 Карбонизация целлюлозы 558
 Карбоэтоксинацетил-полипептиды 215
 Карнаубон 434
 Карнин, в мышечном экстракте 252
 Карнитин 354, 471
 Карнитин, в мышечном экстракте 252, 253
 Карнозин 343, 349
 Карнозин, в мышечном экстракте 252
 Каротин 481, 482, 483, 484, 488
 Каротиназа 485
 Каротиноиды 481
 Кастрация 470, 471
 Катадиновый способ 376
 Каталазы 610, 618
 Катализ 327
 " дислокация молекул 422
 " кислород как активатор 426
 " метод дозированного отравления 424
 " цепной механизм 422
 " отравители контакта 423
 " смертельные дозы ядов 424
 Катализатор, колебания активности 427

Катализаторы, деформация 420
90, 410, 419, 622
Каталитические реакции 419
Катепсин 492, 582, 613, 618
Катиомеры 83, 84
Катион протейновый 83
Каусгобиолиты 59, 561
Кахексия 338
Кванты 52, 53
Квадриполи 87
Кверцетин 540, 541
Кверцитол 543
Кверцитрин 540, 541
Кембрий 60
Керазин 441, 442
Кератины 171, 220, 242
Керосин 471
Кетоальдегидомутаза 578, 584
Кетоальдегиды 155
Кетогексепираноза 532
Кето-гексофураноза 534
Кетогексозы 518
Кетогулоновая кислота 491
Кетозы 502
 α -кетовалериановая кислота 330
 α -кетокaproновая кислота 331
Кетокислоты 94, 584
Кетоны, циклические 395
Кетооксиэстрин 468
 γ -кето-пепта-декановая кислота из глюкозы 4, 9
Кетопентозы 503, 599
Кето-стериновая кислота 390
Кетотриоза 599
Кето-форма 208
Кетоянтарная кислота 590
Кефалины 433, 434, 435, 436
Киназы 411, 609, 616
Кинуренин 340, 341
Кинуреновая кислота 339, 340
Кирины 268, 269, 270
Кирирование 429
Кислород 10, 12, 14, 39, 57, 62, 73, 95, 109
Кислород гидрогенный 10
" радиогенный 32
Клебер 601, 602
Клей рыбий 379
Клейковина 600, 601, 602, 603, 605, 608
Клейстер 562, 563
Клейстеризация крахмала 606, 607
Клетчатка 607
Клипфиск 370
Клупанодоновая кислота 384, 392, 417
Клупеан 265
Клупеин 216, 265
Коагель 104
Коагуляция 81, 103, 108
Коапротеин 105
Кобальт 10, 12, 14, 20, 22, 22, 24, 41, 438, 616
Кобратецитид 436
Кожевенное производство 241
Кожный порошок 238
Козимаза 580, 582, 620, 621
642

Койевая кислота 532, 587
Койебиновая кислота 384, 386
Кокаин 358, 362
Кокоситол 544
Коктосерум 104
Коламин 355, 436
Коллаген 37, 85, 116, 140
Коллаген. отношение к трипсину и пепсину 237, 238
Коллагеназа 238
Коллоидное состояние 10, 74
Коллоиды защитные 429
Кольцо амилосидное 517
" бензольное, преобразование из глюкозы 232
" бутиленосидное 517
" гомопиперидиновое, в строении белка 227, 229
" гранатониновое 361
" изохинолиновое 363
" имидазольное, образование 233
" лойпоновое 362
" перестройка 353
" пиперидиновое, в строении белка 227
" пептиновое 217
" пептиновое, раскрытие энзимами 230, 231
" пириндациновое 365
" пирролидиновое 140
" пирролиновое, в строении белка 227
" пирролоновое, в строении белка 227
" скольжение 522
" тиопептиновое 220
" тропиновое 362
" Уленхута 120
" фурановое 517
" хинолиновое 362
" хинолиновое из индолового 339
" хинуклиновое 362
Комплементы 566, 621
Комутаза 578
Конлевсация 595
Кониин 361
Коницерин 537, 541
Коницеин 361
Конкреции 11, 43
Консервирование, биологическое 376
" газовое 371
" холодом 367
" сахаром 371
" солью 371
Консервное производство 108, 109
Консервы рыбные 379
Константа высаливания 88
" седиментации 112
Контагий 9
Копролиты 19
Копропорфирин 273
Копростерол 447, 448, 451
Копчение 374, 375
Коррозия металлов 51
Костра 570

Кофеин 336
Кофеин, из гуа 310, 313
Кофейная кислота 5
Кофермент Т 5
Коферменты 18
Коэнзимы 496,
Коэффициент а
Коэффициент к
Крахмал 78, 5
563, 564, 565
601, 603, 605
Креатин 106, 1
Креатин, в мыш
Креатинин 345
Креатинин, в
253
Креатинурия
Креатон 346, 3
Крезол 113
Кремнекислый
Кремний 10, 1
41, 57, 58, 9
Криптопиррол
Крипостерол
Криптотоксин
Кристаллиты
Кровь 448, 4
583, 586, 60
Кротонбетаин
Кротоновая к
Ксанггидрол
Ксантин 296,
Ксантин в мыш
Ксантиноксил
Ксантозин 30
Ксантозпназа
Ксантозиноги
Ксантоптерин
Ксантофилл
Ксерофтальм
Ксилан 493,
Ксилитол 51
Ксилоза 493
572, 576
Ксилозид 61
Ксилозы 50
Ксилон 399
Ксилоновая
Ксилопиран
Ксилотриме
524
Ксилофуран
Кумарин 43
Кумуляция
Куорин 43
Кускгигри
Лаб 321, 6
Лабрадор
Лакарнол
Лактаза 41
Лактальбу
Лактацидо
Лактация

Кофеин 336
Кофеин, из гуанина, из мочевой кислоты 310, 313
Кофейная кислота 336, 373
Кофермент Т 582
Коферменты 18, 411
Коэнзимы 496, 621
Коэффициент активности 86
Коэффициент времени 610
Крахмал 78, 504, 535, 550, 551, 559, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 589, 600, 601, 603, 605, 607, 617
Креатин 106, 116, 345, 346, 349
Креатин, ■ мышечном экстракте 252, 253
Креатинин 345, 346, 349
Креатинин, в мышечном экстракте 252, 253
Креатинурия 346, 349
Креатон 346, 347, 349
Крезол 113
Кремнекислый натрий 128
Кремний 10, 12, 14, 18, 21, 38, 39, 40, 40, 41, 57, 58, 91
Криптопиррол 280
Криптостерол 475
Криптотоксины 121, 122
Кристаллиты 99
Кровь 448, 465, 466, 470, 475, 478, 565, 583, 586, 609
Кротонбетаин 354
Кротоновая кислота 585
Ксангидрол 350
Ксантин 296, 559, 618
Ксантин в мышечном экстракте 252, 253
Ксантиноксидаза 308
Ксантозин 303
Ксантозинназа 618
Ксантозиногидролаза 308
Ксантоптерин 297
Ксантофилл 481, 482, 485
Ксерофгальмия 377, 483
Ксилан 493, 504, 561
Ксилитол 513
Ксилоза 493, 516, 521, 522, 531, 554, 569, 572, 576
Ксилозид 612
Ксилозы 503, 505, 507, 508
Ксилон 399
Ксилоновая кислота 507
Ксилопираноза 532
Ксилотриметоксиглутаровая кислота 524
Ксилофураноза 534
Кумарин 430
Кумуляция 41
Куорин 434
Кускгигрин 358

Лаб 321, 613
Лабрадорит 45
Лакарнол 465
Лактаза 410, 611, 617
Лактальбумин 111, 168
Лактацидоген 439, 581
Лактация 466

Лактоза 504, 505, 506, 508, 521, 584, 613, 614, 617
Лактоны 400
Лактон γ -окси-стеариновой кислоты 406
Лактофлавин 488
Лантан 10, 12, 28, 34
Лауриновая кислота 383, 391, 417
Лауродимиристин 401
Левогексозан 563
Левулиновая кислота 295, 507, 517
Левулозаны 504, 600
Легкие 11, 445, 465, 495
Легумин 223, 415
Лед, сухой 369
Лейкомаины 328
Лейкополиин 434
Лейкоциты 441, 448, 480
Лейцилаланин 215
L-лейцил-d-аланин 213
Лейцил-глицил-глицин 214
Лейцил-глицил-тирозин 221
Лейцил-глицин 224
Лейцилглицинангидрид 224
Лейцилпролин 214
Лейцил-триптофил-глутаминовая кислота 221
Лейцилциклолейцилглицин, действие глицерола 231
Лейцилциклолейцилсерин, отношение к эрепсину 231
Лейцин 110, 130, 131, 137, 144, 148, 157, 160, 161, 161, 161, 162, 164, 170, 174, 175, 179, 203, 209, 331, 351, 358, 464
Лейцин, ■ моче 351
■ мышечном экстракте 252
Лейцинангидрид из эдестина, гемоглобина, желатины 226
Лейцинцинкат 164
Лейцит 45
Лейц-протеины 222
Лепра 335
Лецитаза 438, 610
Лецитиды 438
Лецитин 402, 437, 617
Лецитиназы 437, 617
Лецитины 414, 415, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 444
Лецитины, в белках крови 278
Ливеройль 379
Ливеройль трески 396, 398
Лигнин 399, 551, 554, 555, 560, 561, 562
Лигноцерилсфингин 440
Лигноцериновая кислота 383, 440, 442, 443, 444, 560
Лизин 110, 119, 132, 133, 141, 143, 148, 157, 157, 160, 161, 162, 165, 175, 183, 184, 200, 332, 357, 358, 464, 601
Лизин, в мышечном экстракте 252
Лизатотерапия 472
Лизаты 474
Лизинпикрат 105
Лизис 118, 121, 125
Лизокефалин 437
Лизолецитин 437
Лизоцим 377

- Лизоцитины 436, 437, 438
 Лиз-протеины 222
 Ликопердин 318
 Ликопин 482, 485
 Ликсоза 522
 Ликсозы 503, 505
 Ликсопираноза 532, 533
 Лимонная кислота 106, 202, 234, 360, 571, 574, 575, 583, 587, 622
 Линамарин 537, 641, 542
 Линоксин 403, 408
 Линолевые кислоты 384, 388, 391, 392, 435, 436
 Линоленовая кислота 384, 388, 392, 399, 403, 435
 Линоео-диолеин 401
 Линоеодистеарин 401
 Линоеодиэруцин 401
 Линузиновая кислота 392
 Линька пера 471
 Лиотропные ряды 82, 83
 Лиофилы 79
 Лиофобы 79
 Лиохромы 488
 Липаза 410, 437, 481, 542, 608, 610, 613, 611, 613, 615, 616, 620
 Липиды 382, 433, 601, 607
 Липиды, в белках крови 278
 " их изомеры 381
 " классификация 383, 384
 Липоиды (липиды) 89, 90, 92, 95, 96
 " простые, сложные, циклические 383
 Липодииераза 414
 Липоидные вещества 89, 95, 96
 Липопротеиды 318, 319
 Липохромы 483, 488
 Липоцитический коэффициент 445, 473
 Литий 11, 12, 28, 34, 40
 Литобилиановая кислота 458
 Литофеллиновая кислота 460
 Литохолевая кислота 457, 467
 Лихеназа 556, 617
 Лихенин 504, 561, 517
 Лотаза 542
 Лотофлавин 538, 542
 Лотузин 538
 Лофин 55
 Луицим 560
 Лупинин 362, 380
 Лутеиновая кислота 587
 Лутеоза 587
 Лучи космические 67
 " Рентгена 369
 " ультрафиолетовые 369, 433, 445
 Люмифлавин 488
 Люмостеролы 477
 Люцифераза 54, 618
 Люциферин 54, 618
 Магнетооптический метод 30
 Магний 12, 14, 17, 18, 21, 30, 35, 38, 39, 40, 41, 57, 58, 398, 461, 544, 569, 579, 590
 Магний, в составе хлорофила 292
 644
 Магний, фосфат 19
 Мазурий 30
 Макароны 601
 Малеиновая кислота 592
 Малеиновый ангидрид 477
 Малоновая кислота 585, 587, 590
 Мальтаза 410, 566, 605, 610, 613, 617
 Мальтоза 504, 505, 508, 538, 547, 566, 567, 568, 571, 604, 605, 606, 607, 614, 617
 Мальтозо-оксидаза 572
 Мальтозная патока 604
 Мальтозный тип 547
 Мальтол 532
 Манна 439
 Маннан 504, 554
 Маннитол 25, 511, 513, 518, 540, 541, 542, 559, 570, 572, 574, 591, 592, 596
 Манноза 493, 503, 504, 505, 508, 511, 512, 514, 519, 520, 521, 522, 522, 525, 526, 554, 572, 288, 592, 596, 607
 d-манноза 612
 Маннозаны 504
 Манноновая кислота 514, 591
 Маннотрисахарид 617
 Маннуриновая кислота 515
 Марганец 10, 12, 14, 21, 24, 40, 43, 43, 91, 398, 438, 461, 498, 589, 615, 616
 Маргарин 427
 Маргарин, ароматизация 430
 Маскировка запахов 417
 Масла 400
 " высушающие 403
 " горчичные 538, 539
 " коллектирующие 382
 " микрофлора 428
 " минеральные 471
 " отбелка 416
 " отверждение 418
 " печеночные, акульи 379, 386, 398, 399
 " рафинация 415
 Масличные семена 380
 Масло касторовое 384, 408
 " кокосовое 383
 " коровье 383, 427, 428
 " красящие вещества 416
 " оливковое 620
 " пальмовое, 383
 " подсолнечное 402
 " привкусы 415
 " растительное, получение 380
 " репное 383
 " сивушное 588, 597, 607
 " тунговое 408
 " хлопковое 495
 Маслосемена, прорастание 410
 Масляная кислота 377, 383, 417, 558, 592, 614
 Материя, лучистая 2
 Матка 465, 466
 Мацераты дрожжей 608
 Медь 10, 11, 12, 14, 20, 22, 24, 38, 40, 70, 91, 200, 375, 438, 461, 493, 510, 616, 285

Медь, в составе 285
 цистинов 22
 Мезга, обжарка 334
 Мезкалин 334
 Мезонин (белый) 32
 Мезопорфирин 32
 Мезоторий 32
 Меланофоры 353, 5
 Меласса 430
 Мелелитол 617
 Мелибиаза 548
 Мелибиоза 50
 Мелицитоза 50
 Меллитовая кислота 44
 Менотоксин 44
 Ментил-глюкоза 515
 Ментил-глюкоза 515
 Ментол 515
 Менформон 47
 Меркаптаны 3
 Мерцеризация 3
 Метаванадат а 1
 Металлоиды 1
 Металлопорфи 1
 Металлы 10
 Металлы, кор 375
 Металлы, пр 375
 Метан 58, 73,
 Метанол 597,
 Метакхолестер 58
 Метеориты 58
 Метиламин из 58
 N-метил-β-2-ам 58
 Метиларабинс 58
 Метилацетилк 58
 Метилгалакто 58
 Метилгетероз 58
 Метилгиданто 58
 Метилгистиди 58
 Метилгликокс 58
 Метилглиокс 579, 583, 58
 Метиглиокса 58
 β-метил-глюко 58
 Метилглюкоз 58
 Метилгранат 58
 Метилгуанид 58
 252
 Метилгуанид 58
 атон 346
 Метилизоген 58
 Метилизопе 58
 β-метил-изор 58
 Метилирова 58
 Метилирова 58
 Метилкарно 58
 Метилкетон 58
 Метилкони 58
 Метилксант 58
 Метилманн 58
 β-метилманн 58

Медь, в составе порфиринов, турацина 285

цистиновый метод определения 22

Мезга, обжарка 414, 415

Мезкалин 334

Мезонин (белок) 602

Мезопорфирин 273

Мезоторий 32, 33

Меланофоры 465, 466

Меласса 353, 576, 607

Мелелитол 430

Мелибиаза 617

Мелибиоза 548, 617

Мелицитоза 504, 548, 549

Меллитовая кислота 562

Менотоксин 445

Ментил-глюкозид 515

Ментил-глюкуроновая кислота 515

Ментол 515

Менформон 470, 471

Меркаптаны 356

Мерцеризация 554, 561

Метаванадат аммония 506

Металлоилы 10

Металлопорфирины 274

Металлы 10

Металлы, коррозия 461

Металлы, противомикробное действие 375

Метан 58, 73, 201, 558, 593, 597, 598

Метанол 597, 598

Метахолестерол 446

Метеориты 58

Метиламин из гликоколя 331

N-метил-β-2-аминопиперидон 349

Метиларабинозиды 529

Метилацетилкарбинол 586

Метилгалактозид 527

Метилгетерозиды 522

Метилгидантоин 346, 349

Метилгистидин 141

Метилгликокол 141

Метилглиоксаль 409, 571, 573, 576, 578,

579, 583, 586, 594, 596, 618

Метиглиоксалилуксусная кислота 592

β-метил-глюкозид 610, 612

Метилглюкозиды 523, 524, 561, 591

Метилгранатин 361

Метилгуанидин 345, 349

в мышечном экстракте

252

Метилгуанидин-шавелевая кислота (кре-
атон 346

Метилизогексилкетон 397

Метилизопеллеттиерин 361

β-метил-изорамнозид 612

Метилирование, белков 227

Метилирование в организме 310, 311

Метилкарнозин 141, 349

Метилкетоны 407

Метилкониин 361

Метилксантины 311

Метилманнозид 525

β-метилманнозид 596

Метил-мочевина 334

Метилнонилкетон 406

Метилнорбутилуксусная кислота 509

γ-метил-α-оксиметил-буталанин, из лей-
цилглицина 226

Метилорнитин 141, 312, 353

Метилпентозаны 504

Метилпентозы 515

Метилпиперазин из фиброина шелка
226, 228

Метилпиридин у крабов 359

Метил-пиридиновый-гидроксид 359

Метилпиридиновый-гидроксид в моче 351

N-метил-пирролидин 358

N-метил-пирролин 358

Метил-пропил-кетон 410

Метилсалициловая кислота 542

Метилсалициловый эфир 541

N-метилтирозин 141, 334, 336

Метил-тиопентоза 503

Метилтиолпентозиды 304

Метилфенилгидразин 506

Метилфенилхлоруксусная кислота 146

Метил-фурфураль 447, 517

Метилфруктозид 527

Метилхинолин, у скунса 362

Метионин 134, 135, 148, 161, 166, 166,

167, 175, 189, 190, 244, 539

Метод оптический 214, 215

Метозы 480, 502, 591

Метоксилы 563

Метокситиронин 356

Метогексозы 599

Миграция элементов 46

Мидриазис 337

Микология 622

Микофеноловая кислота 546

Микроклин 30, 45

Микрофлора соли 372

Микроэлементы соли 373

Миксадема 338

Миндальная кислота 538, 541

Миндальные эфиры 613

Минералы, выветривание 57

Минеральные соли 601

Миозин 253

Миристиновая кислота 383, 398, 399

Миристоридилаурин 401

Мирозин 542, 583, 617

Миросульфатаза 617

Миротиоглюкозидаза 617

Митатин 54

Митилотоксин 366

Митотаза 54

Митозное сияние 54

Митозы 53

Мицелла 76

Мицелла белковая, строение 227

Мозг 25, 77, 435, 436, 437, 440, 441, 442,

444, 448, 494, 582, 583

Молекулярные веса 112

Молибден 11, 14, 24, 38, 499

Молоки 435

Молоко 367, 369, 465, 470, 499, 500, 521

Молоко, зобное у голубей 466

- Молоко, стассанизация 367
 Малоновая кислота 106
 Молочная кислота, 97, 128, 156, 170, 201, 203, 333, 364, 373, 376, 377, 379, 446, 465, 521, 543, 567, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 583, 584, 586, 588, 589, 590, 593, 594, 607, 618
 Молочная кислота, дегидрогенизация 330
 " α -оксипропионовая 253
 Маннотриоза 504
 Моноаминомонофосфатиды 434
 Монозы, сбраживаемость 612
 Моноиодоуксусная кислота 582
 Мононуклеозиды 617
 Мононуклеотиды 617
 Монооксихолановая или лизохоловая кислота 457
 Моностеарил-лецитин 437
 Монохлороуксусная кислота 128
 Морозка, сухая и мокрая 368
 Морфин 368
 Моча 27, 351, 354, 466, 467, 469, 470, 474, 494, 515, 521, 574, 586
 Моча, секреция 465
 Мочевая кислота 297, 618
 " " в мышечном экстракте 252
 Мочевина 142, 143, 153, 166, 167, 334, 345, 346, 347, 349, 535, 618
 Мочевина, добыча 352
 " изомеры 350
 " в мышечном экстракте 252
 " норвежский процесс 352
 " образование из аминокислот 350
 " синтез Велера 350, 351, 352
 " усвоение растениями 352
 " цианамидный процесс 352
 Мочка льна 569, 570
 Моэлла 403
 Мука 78, 544
 Мука, жиры 605
 Мука, мертвая 600
 " пекарные свойства 601, 602, 603, 604
 Мука, созревание 605
 " тромбаза 605
 " энзимы 605
 Мукоиды 314, 377
 Мукоитиносерная кислота 315
 Муравьиная кислота 97, 106, 128, 373, 377, 417, 420, 517, 558, 576, 583, 584, 592, 593
 Муравьиная кислота, из аминокислот 332
 Мускарин 355
 Мускон 394, 395
 Мускулин или миозинфибрин 253
 Мускус 395, 417, 430
 Мутаротация сахаров 518
 Мутаротация спиртокислот 514, 526
 Мутации 64, 66
 Мутамерия 519
 Муцины 314
 Мыла 382, 461, 615
 Мышечноадениловая кислота 305
- Мышечная ткань, состав 252
 " " экстрактивные вещества 252
 Мышечное дыхание 581
 Мышечное сокращение, фазы 255, 256
 Мышца 77, 465, 581, 593
 Мышцы, окоченение 254
 " химия 259
 " голотуррии 353
 " каракатицы 353
 Мышьяк 10, 12, 14, 19, 25, 27, 40, 41, 70, 373, 496
 Мясо акулы 379
 " анализ 258
 " гниение 379
 " созревание 257, 258, 379
 Мясомолочная кислота, брожение 379
 Мясомолочная кислота, β -оксипропионовая 253
 Набухание 77, 79, 80
 Надпочечники 441, 448, 482, 489, 494
 Натрий 10, 12, 14, 17, 18, 57, 398, 461
 Натуральные вещества 174
 Нафталин 471, 562
 Нафталин-сульфо-глицин 152
 Нафталинсульфодериваты 209
 Нафталинсульфосерин 163
 Нафтенy 399
 β -нафтил- α -фенил-аминометан 507
 α -нафтол 505, 506
 Нафтолгрюн В 447
 Нафтохионсульфонат натрия 167
 Нейрин 355
 Нейрин, в мышечном экстракте 252
 Нейротоксины 437, 438
 Нейтралин 417
 Нейтроны 32, 34, 39
 Некрогормоны 53
 Нектар 27
 Неодим 10, 28, 34,
 Неокальциферол 477
 Неон 35
 Неомыляемые вещества 396, 397
 Неостерол 448, 475
 Неотгин 434
 Нерастворяющее пространство 98
 Нервон 441, 442, 443
 Нервоновая кислота 440, 443
 Нефелин 45
 Нефть 23, 73, 399
 " мировые запасы 57
 Ниоб 29
 Никкель 10, 12, 14, 20, 22, 23, 24, 30, 41, 91, 200, 376, 438, 589, 616
 Никкель, при гидрировании жиров 419
 Никотин 358, 362, 574
 Никотиновая кислота 359, 360, 481
 Никотинуровая кислота 360
 Нингидрин 114
 Нитон 32
 Нитраза 610
 Нитраты 43, 45, 557, 560
 Нитриты 43, 45, 372, 557
 Нитробензальдегид, конденсация с диоксопиперазинами 226

Нитробензоилсерин 163
Нитробензол 508
Нитрозил бромистый 149
Нитрозо-гемоглобин 372
Нитрозофтаол 115
Нитропруссид 106
Нитрофенилгидразин 155
Нитрохромовая реакция на глюкоиды 508
Нитроцеллюлозы 555
Нонакозан 396
Нонен 399
Нонодека-пептид 212
Норбуталанин 130, 131, 174, 178, 203
Норвалин 149, 163, 174, 618
Норвалин, цинкат 163
Норгептиловая кислота 509
Норкапроновая кислота 508
Норлейцин 174
Носители катализаторов (подстилки) 420
Нуклеаза 308, 610
Нуклеиновые кислоты 294, 617
Нуклеогексозиды 304
Нуклеозиды 302, 539
Нуклеолиз 21
Нуклеопротеиды 41, 271, 293, 433
Нуклеотидаза 308
Нуклеотиды 305, 621

Обезвоживание 74
Облучение, рентгеном 66
Обмен, нуклеиновый 21, 25
Обмен пуриновый 26
Овальбумин 97, 112, 158
Овариин 448, 466, 468
Оводнение 74
Ожирение 409, 465
Ожирение дрожжей, влияние циани-
стого калия 327
Озациды 513
Озоалкоголи 513
Озиды 502
Озидолы 513, 514, 515
Озокислоты 513
Озон 400
Озонолиз 389
Озы 502, 508, 553
" изомерии 518
" константы диссоциации 504
" мутаротация 505
" ротация 505
" сладость 505
Окисление, теория 326
Оксалат кальция 18
Окись углерода 58, 61, 200, 593
Окись углерода, в пневматоцистах 293
Окраска покровительственная 466
Оксалилуксусная кислота 202, 585, 594
Оксикислоты 392, 400, 561, 584
Оксиалкиламины, из аминокислот, из
пептидов 226
Оксиаминокислоты 41
Оксиаскорбиновая кислота 494
Оксибензоилгидантоин 161
Оксибензойная кислота 544
β-оксибутираль 585

Оксивалериановая кислота 591
Оксигидрогалегин 346
Оксигидропаракумаровая кислота 334
Оксиглутаминовая кислота 132, 133, 140,
164, 166, 203, 354, 601
Оксиглутаровая кислота 330, 584, 592
Оксидазы 600, 615,
Оксидация 594
Оксидапохолевая кислота 459
Оксидоредуктазы 571, 618
Оксидоредукции 595
Оксикарбоновые кислоты, лактоны 510
Оксимасляная кислота 591, 592
β-оксимасляная кислота 585
β-оксимасляный альдегид 585
Оксиметил-глиоксаль 493
Оксиметилфурфураль 295, 505, 517, 555
Оксинервон 441
Оксинервоновая кислота 444
Оксинитридаза 617
Оксинитрилы 617
Оксинорбуталанин 132, 133
Оксинорвалин 132, 133, 139, 162, 163
Оксинорлейцин 132, 133
Оксипиридон 114
Оксипролин 110, 116, 136, 137, 154, 157,
158, 159, 160, 166, 169, 171, 203, 210
Оксипролин, в желатине 228
Оксипурины 296
Окситетроновая кислота 494
Окситриптофан 113, 128, 210
Оксифеназиновое производное 364
2-окси-5-фурancarбоновая кислота 587
Осикхолестерилен 447
Осикхолестерол 447
Осикхризин 540
Оксидцеллюлозы 555, 561
Оксиянтарная кислота 591
Оксиглюконовая кислота 572
Оксигруппа 208
Оксоний 540
Оксипиррол 280
Оксосоединения 216
Октакозан 396
Октоацетцеллобиоза 551
Октодекан 395
Олеиновая кислота 384, 388, 389, 392,
407, 419, 435, 436, 439, 444, 605, 614,
Олеиновая кислота, ацетоксидация 406
Олеиновая кислота, озонид 391, 407
Олеин, самовоспламенение 406
Олеодистеарин 401
Олеодипальмитин 401
Олеонидные группировки 80
Олеон 395
Олеосток 429
Олигодинамическое действие 91, 375, 376
Олигоклаз 45
Олово 10, 11, 12, 14, 23, 38, 39, 70, 91,
376
Омега (адреналинхинон) 338
Омегаадреналин 493
Оо-порфирин, строение 283
Опара 603, 605, 606
Опилки древесные 607

Опухоли раковые 472
Органические кислоты 174
Органогены 10, 15, 16
Ордовиций 60
Оризенин 107, 481
Орнитин 132, 133, 139, 142, 166, 182, 203, 332, 345, 349, 618
Орнитинбетаин 353
Оротовая кислота 299
Ортобензохинон 160
Ортодиацетидгидро-ди-нитробензойная кислота 165
Ортодинитробензол 508
Ортоклаз 45, 57
Ортонитрофенилпропиоловая кислота 505
Ортофталевый альдегид 163
Орцин 506
Осахаривание 607
Осахаривание целлюлозы 555, 556, 559
" крахмала 566
Осмотическое давление 82
Отравляющие вещества 371
Отруби 481, 603
Отруби рисовые 360

Пальмитиларахидониллецитин 435
Пальмитилолеиллецитин 435
Пальмитиновая кислота 333, 435, 439, 444
Пальмитодимиристин 401
Пальмитодиолеин 401
Пальмитодистеарин 401
Пальмитоолеолинолеин 401
Пальмитостеароолеин 401
Панификация 605
Панкреас 438, 463, 465, 466, 614
Панкреатин 615
Панкреатический сок 213
Папаверин 363
Папаин 465, 606, 618
Папаиназа 262, 613
Папайотин 613, 615
Параказеин 321, 618
Параоксибензальдегид 537
Паратолуолсульфохлорид 155
Парафины 399
Партигены 120
Пастеризация 367
Патока картофельная 373
Пектаза 356, 569, 610, 616
Пектин 356, 616, 617
Пектиназа 569, 617
Пектиновая кислота 356, 569, 616, 617
Пектины 515, 561, 568, 569, 570, 607
Пектолаза 569, 570
Пектолактоновая кислота 569
Пектоловая кислота 569
Пеларгоновая кислота 391, 417, 443
Пеллеттиерин 361
Пенообразование 382, 383
Пентаацетилглюкоза 551
Пентадекан 399
Пентакозан 396
Пентаметилендиамин 357
Пентан 382

Пентапептид, аспарагиновой кислоты 222
Пентитолы 518
Пентозаны 504, 554, 560, 606
Пентозурия 494
Пентозы 433, 439, 502, 506, 507, 510, 516, 517, 543, 571 621,
Пентоловые дикислоты 515
Пентопиранозы 521
Пентофуранозы 534
Пептидазы 261, 262, 608
Пептидная связь, расщепление энзимами 267, 268
Пептиды 145, 148, 157, 172, 173, 205, 206, 213, 224, 605
" изомеры 213
" стереомеры 213
Пептизация белка 88
Пепсин 106, 214, 217, 261, 465, 471, 566, 609, 615, 618
Пепсин, отношение его к консервантам 375
Пепсин Нортропа, кристаллический 267
Пепсиназы 261
Пептины 160, 161, 218, 219, 224
Пептины, отношение к кислотам, в автоклаве 225 (циклопептиды)
" энольно-эфирное сцепление 219
Пептон шелковый, образование пептиразинов 226
Пептоны 119, 157, 268, 269, 465, 473, 567, 568, 605, 613, 615, 618
Пептоны из дрожжей 310
Пергидрoвитамиn A, синтез 487
Перекись водорода 594
Перемещение, Бекмановское 390
Перемещение энантиоморфизма 52
Перилен 472
Пермутит ванадиевый 424
Пермутитное набухание 79
Пероксидазы 492, 610, 615, 618, 620
Петролеум 557
Петроселиновая кислота 390
Петтенкоферин 377
Печень 11, 27, 36, 73, 435, 438, 439, 440, 465, 481, 482, 483, 485, 488, 492, 494, 495, 499, 544, 583, 593
" автолиз 495
" пексическая функция 230
Пигменты 618
Пигменты ассимиляции 499
Пикрокроцин 541
Пикролоновая кислота 114
Пилокарпин 337, 344, 355
Пимелиновая кислота 406
Пинен 541
Пиперазины 216
Пиперидин 337, 357
Пиперидинкарбоновая кислота 142
Пиразин, из глюкозамина 317
Пиразины 216, 364
Пирамидон 313
Пирая 532
Пиранозы 520, 532
Пиридин 128, 357, 514
Пиридиinium-сульфоновая кислота 155

Пиридиновые дериваты 359
Пиримидинодезоксипентозиды 304
Пиримидинозиды 302
Пиримидинонуклеаза 308
Пиримидины 295, 298, 301
Пиримидины, синтезы 299
Пирогаллол 620
Пирокальциферол 477
Пирокатехин 482, 546
Пирокатехинсульфо кислота, в составе волос 245
Пиролидон-карбоновая кислота 139, 140, 358
Пирон 532, 587
Пиррол 357, 358, 359
" из глюкозамина 317
" diaзониевые соли 228
 α -пирролидилкарбинол, ■ строении белка 228
Пиролидонтрикарбоновая кислота, из печени 281
Пирролин 165
Пирролидин 332, 357, 358
Пирроловые производные 601
Пирувиновая кислота 97, 153, 156, 383, 409, 465, 493, 574, 577, 578, 583, 584, 585, 586, 590, 594, 595, 596, 614
Пирувиновая кислота из аланина 330
" образование из метилглиоксала 231
Питотонин 465
Пицеин 537
Пищевые средства 365
" " высушивание 370
" " микрофлора 370
" " антисептизация 373
Плавиковая кислота 129, 374
Плазмалоген 433
Плазмаль 433
Плазмолиз 371
Планктон 24, 68, 69
Пластинки 266, 633
Плацента 437, 470, 481
Поваренная соль 35, 373
Позитроны 32
Пол, влияние пищи 499
Пол, изменение 471
Полиамилозы 568
Полиглюциды 536
Полиголозиды 553
Полидепсиды 402
Полимерные насыщения 595
Полиневриты 488
Полинуклеотидаза 617
Полиозиды 502, 504
Полиозы 564
Полипептидазы 608
Полипептиды 102, 109, 145, 157, 206, 211, 221, 224, 402, 463, 464, 472, 608, 609, 612, 618
Полипептиды ■ строении белка 227
Полисахариды 75, 377, 402, 516
Полиурониды 515, 516
Полициклины в строении белка 227
Полиэстолиды 402

Полоний 39
Поляризация 145, 148
Полярнограф 30
Пороги обонятельные 417
Порфириин 22, 273, 445
Порфириин, биодинамический синтез 282 286
Порфиновое ядро 273
Порфириновый комплекс 53
Порфирурия 283
Порфирины, химический синтез 286, 287
Посол рыбы 373
Посол сухой, мокрый 372
Потенции субстрата 612
Потенции химические 595
Почвы 556, 557, 559
Почка 544
Правило Вагнер-Кнопа (β -окисление жирных кислот) 388
Правило валентности 82
Правило Гофмейстера 82, 83
Празеодим 10
Прегнан 469, 470
Прегнандиол 467, 469
Прессосоки 366
Преципитация 81, 118, 125
Преципитины 117, 123
Примевераза 542
Принцип Кюри 50
Принцип Реди 50
Принципы Пастера 50
Пристан 396, 398
Провирон 467, 469
Провитаминизация 498
Провитамин 445, 477
Прогестин 468
Продигиозин 359
Пролактин 466
Проламины 603
Пролан 468
Пролизин 143
Пролилпептидазы 262
Пролил-фенил-аланин 162
Пролин 110, 136, 137, 139, 142, 147, 148, 150, 154, 156, 157, 158, 160, 161, 162, 165, 166, 169, 171, 175, 188, 189, 200, 203, 330, 358, 464
Пролин в желатине 228
" кадмиевая соль 165
" ■ мышечном экстракте 252
" положение ■ пептидной цепи 267
1 пролин в моче 351
dl-пролин в моче 351
Пролин, рейнекат 165
Пролиназы 262, 264,
Пролинамид, в строении белка 228
Прол-протенны 222
Промоторное действие 425
Промоторы 411, 420
Промышленность пищевая 70
Пропиленгликоль 597
Пропионилацетил 430
Пропионовая кислота 97, 201, 330, 377, 417, 558, 573, 575, 593, 619

Пропиоцистеин 313
 Протагон 438, 440, 441, 442, 444
 Протаминазы 262
 Протамины 119, 223
 Протеазы α и β 365
 Протеазы 613
 Протеаны 87
 Протеидазы 261
 Протеиды 89, 92, 95, 96, 333
 Протеины, 75, 81, 87, 88, 148, 157, 608, 610, 615, 618
 " изменчивость 322, 333
 " классификация 271
 " Бенс-Джонса 464
 " изоэлектрические 83
 " анализ 158
 " мышечные 259, 260
 " растворимость 86
 Протеиногидролазы 618
 Протеиноиды 236
 Протекторы 427
 Протеоны 113, 172, 461, 619
 Протиды 222, 463, 464
 Протокатеховая кислота 336, 336
 Протопектин 617
 Прото-пектиназа 569
 Протопетролеум 399
 Протопорфирин 274
 Проферменты 615
 Прулаурозин 538
 Пруназа 542, 617
 Пруназин 542, 613, 617
 Псевдоальдегидная группа 513
 Псевдоглобулины кровяной сыворотки 277
 Псевдомочевая кислота 297
 Псевдофруктоза 512
 Псевдохолестан 451
 Психозин 442, 443
 Птомаины 328, 366
 Пуринодезоксипентозиды 304
 Пуринозиды 302
 Пуриноксидазы 618
 Пурионуклеаза 308
 Пурины 22, 295, 296, 301, 302, 349, 473, 539
 Пурпур 342
 Пурпур зрительный 53
 Пурпураза 342
 Пурпуругаллин 620
 Путресцин 332
 Радиации 52
 Радий 10, 12, 14, 25, 29, 31, 32, 33, 35, 38, 39, 42, 64, 65, 91, 593
 Радиалы свободные 202
 Радиоактивное смещение 36
 Радиоморфозы 37
 Радиоторий 33
 Радон 32, 34, 35, 366
 Радон, влияние на аминокислоты 329
 Рамназа 542
 Рамнан 504
 Рамноза 447, 502, 503, 505, 516, 521, 542
 Рамнозиды 542
 Рамноновая кислота 515
 Рамноно-галактуроновая кислота 515
 Раскрытие молекулы 595
 Распад гидролитический 92, 93.
 Распад окислительный 92
 Растворители 382
 Растения, болезни 500
 Раффиноза 504, 505, 548, 549, 604, 611, 617
 Рахит 18, 478, 496
 Рахит, бериллиевый 28
 Рацематы 145, 174, 519
 Рацемизация 123
 Реактив на неопределенную связь Δ 389
 " Форлендера, (диметон) 291
 " Шрейвера на альдегиды 291
 Реактивы биологические 90
 Реакции биологические 117
 " стехиометрические 81
 " антигенная 121
 " биуретовая 518
 " глиоксиловая 115
 " Гольдшмидта 225
 " Дейер-Боудина 160
 " Дрейфуса 202
 " индоловая 115
 " Канниццарро 583, 621
 " ксангопротеиновая 115
 " Кучерова 202
 " милоновая 115
 " Молиша на глюкоиды 116
 " Морза на оксипролин 116
 " Пастера-Мейергофа 583
 " пироловая 358
 " Сакагухи 115
 " Сассаки 219
 Реверсии энзимные 613
 Регенерация кровяного белка 288
 Редоксовый потенциал 247, 248
 Редуказы 492, 618
 Редуктоновая кислота 493
 Редуктоны 493
 Редукция углекислоты 292
 Резолюция рацематов 146
 Резорцин 128, 506
 Рейнекаты 54
 Релаксин 471
 Рений 24, 30
 Реннин 321, 618
 Рентгенограммы, сухожилия, белков, фибриногена, глутина 239, 240
 Рентгенодиагностика 478
 Рентгеноскопия 29
 Ретен 447
 Рецепторы 93, 124
 Рецепторы кислорода 389
 Рибодезоза 295
 Рибоза 521, 618
 Рибозы 503
 Рибопираноза 532, 533
 Рис 107
 Рис, шелуха 488
 Ричин 122, 330
 Ричинин 360, 380
 Ричиоловая кислота 384, 388, 390

Робинин 617
Робиноза 504, 542, 617
Родеола 502, 542
Родининаза 617
Рубазоновая кислота 313
Рубидий 10, 12, 14, 28, 35, 38, 40, 55, 91
Руберитрин 541
Руды 11
Руфианаты 157
Ртуть 11, 14, 24, 39
Ртуть, действие на микробов 376
Ряды гомологический, по предельности 388

Сабининовая кислота 393
Сабиновая " 384
Сакé 573
Салицилаза 610
Салициловая кислота 122, 546
Салициловая кислота, ■ жире туберку-
лезных бактерий 386

Салицин 541
Салолаза 610
Сальман 223, 265
Сальмин 265
Сальтанты 327
Самарий 10, 33, 34
Сапогенин 541
Сапонины 445, 450
Сапропелиты 399
Саркозин 141, 312, 346
Сативиновая кислота 392
Сахар инвертный 373
" консервирование плодов 373
" превращение сахара ■ жир 409
" синтез 36
" тростниковый 546

Сахаридные вещества (глюциды) 89, 95
96

Сахариды 41
Сахарная кислота 507, 515, 516, 518
Сахарный укол 337
Сахароварение 607
Сахарогенамилазы 566
Сахароза 76, 420, 504, 505, 508, 522, 529,
546 547, 562, 571, 572, 588, 589, 604,
607, 610, 611, 614, 615, 617, 620

Сахилин 434
Свинец 10, 11, 12, 23, 24, 33, 38, 60, 70,
91, 98, 113, 376, 500

Связи Δ, неопредельные 389
" гидратация 81
" в жирных кислотах 390
" их определение 389
" перемещение 427
" их положение 389
" правила насыщения 42
" оксиаминопептидные 127

Связь оксоиминовая 206
" азенольная 206
" амидопептильная 206, 127
" валентная 74
" карбенольная 206
" лактидные 519
" над-валентная 74

Связь пептидная 127, 205
" пептидная в белке 227
" уреидная 109
" энольоксидная 127
" эстерная 127

Себадиновая кислота 389, 406
Секретин 463
Секреты 325
Секреция внутренняя 466, 470
Селезенка 440, 442, 465, 494, 582
Селен 29, 34
Селенистый водород 29
Селитра 43, 372

Семена клебевины 380
" лупина 380
" облучение 37
" прорастание 37
" хлопчатника 380

Семиколлоиды 620

Сено 559

Сено, самовозгорание 389

Сенсибилизаторы 445

Сепсин 357

Сера 10, 12, 14, 17, 18, 38, 39, 40, 40, 43, 57,
58, 70, 91, 107, 110, 167, 398, 499, 603

Сера, степень валентности в цистинах
245

" в нефтях 19

Серебро 10, 12, 24, 24, 30, 200, 375, 438

Серилпролилтирозилпролин 221

Серин 110, 132, 138, 148, 151, 156, 160 161,
163, 171, 175, 180, 210, 355, 358

" образование из глицерола 232

Серинфосфорная кислота 270

Сернистая кислота 375

Сероводород 18, 19, 58, 87, 42, 44, 147,
366, 357, 371, 379, 419

Серодиагностика 120

Сероокись углерода 419

Сероорганические соединения 19

Серуглерод 419

Серумальбумин 85, 111, 112, 167

Серумглобулин 85

Силос 511

Сильвия 35, 51

Сильвиниты 373

Синагрин 538, 541

Синальбин 539

Синапиновая кислота 539

Синерезис 78

Синильная кислота 326, 327, 537, 538,
542, 609, 617

Синтезы, асимметрический 178

" галогенацетальные 174
" моноаминокислот у растений 231
" биодинамические 173
" гиппуровые 175
" малоновые 175
" полипептидов 211, 212
" фталымидные 175
" циангидриновые 175

Синтетикон 379

Синтолы 597

Системы двухфазные 82

Система редоксовая 493

- Ситостерол 448
 Скандий 11, 29
 Скатола 339, 366
 Скваден 396, 397, 398, 399, 452, 483, 458
 Скомбран 265
 Скомбрин 223
 Скорость размножения 47
 Смола 561, 562
 Спартеин 121, 358, 362, 437, 438
 Спектрофотометр 30
 Сперма 448
 Спермидин 357
 Спермин 196, 357
 Специфичность состава 9
 Спирацен 396, 485
 Спонгостерол 448
 Стахиоза 504, 617
 Стахидрин 354
 Стеариларахидониллецитин 435
 Стеарилолеиллецитин 435
 Стеариновая кислота 383, 388, 435, 436, 440, 444
 Стеародиолеин 401
 Стеародипальмитин 401
 Стеароловая кислота 390
 Стеарон 395
 Стелластерол 448
 Стерекиназы 332, 612
 Стереомеризация 332
 Стереомерия 612
 Стереомеры 519
 Стерилизация 366
 Стерилизация, облучением 369
 Стерильность, биологический контроль 367
 Стерическое торможение 412
 Стерола 383, 386, 409, 415, 445, 446, 470 472
 " алофановые эфиры 477
 " дегидрирование 472
 " облучение 476, 478, 479
 " синтез 472
 Стимуляторы 410
 Стироны 356
 Стифниновая кислота 114
 Стрихнин 121, 164, 411, 514
 Стронций 11, 14, 29, 36
 Структомеры 519
 Стуран 265
 Субериларгинин 205, 347, 349, 460
 Субериновая кислота 205, 406
 Сульфатаза 410
 Сульфаты 43
 Сульфаниловая кислота 159
 Сульфгидрильная группа, отношение к аргиназе 245, 247, 248
 Сульфгидрометилкетопентоза 295
 Сульфиды 19, 58
 Сульфитаза 617
 Сульфонат сахара 18
 Сульфосалициловая кислота 113
 Супервитамины 497
 Супраренин 336
 Супрастеролы 576, 477
 Суринамин 141, 312, 334, 336 652
 Сурьма 10, 376
 Суспенсоиды 80
 Сухожилие, строение волокна 239
 Сыворотка антистолбнячная 90
 Сыворотка, кровяная 117
 Сыр, плавленый 322
 " приготовление 322
 " созревание, молоко 322
 " сыроварение 322
 Сыроварение 319, 321
 Сыромять 242
 Сырье, животное 260
 Тагатола 503
 Такадиастаза 565, 566, 569
 Такасахараза 611
 Талассофильность 27
 Таллий 11, 12, 29, 38, 471, 482, 592
 Таназа 616
 Таниды 237
 Танин 114, 415, 616
 Таноиды 237
 Таририновая кислота 389, 390
 Таурин 245, 353, 460, 461
 Таурин, ■ мышечном экстракте 252, 253
 Тауродезоксихолевая кислота 460
 Таурохолевая кислота 460, 461
 Таутомерия кетознольная 81
 Тахистерол 477
 Терапиновая кислота 384, 388, 398
 Термическая обработка 367
 Термобелок 104
 Термокоагулят 104
 Терпен-глюкозиды 541
 Тестикулы 494
 Тесто 600, 601, 603, 605, 606
 Тест-объекты 466
 Тесты 367
 Тетанолизин 438
 Тетанотоксин 122, 438
 Тетра или четыреххлористый углерод 382
 Тетраамилола 568
 Тетраарабан 570
 ω-тетрабром-орто-ксилол 163
 Тетрабром-тиронин 466
 Тетрагалактуроноловая кислота 569
 Тетрагексозан 563
 Тетраглицил-глицин 214
 Тетрадекан 399
 Тетрадеценовая кислота 384
 Тетраметилен-гуанидин 611
 Тетраметилендиамин 332
 Тетраметилендигуанидин (аркаин) 347
 Тетраметилгалактоза 527
 Тетраметил-глюкозы 509, 510, 524
 Тетраметиллактоны 523
 Тетра-метил-путресцин 357
 Тетраметилфруктоза 527
 Тетраоксифлавонол 540
 Тетраоксифостан 460
 Тетрола 599
 Тетрозиды 504
 Течка 470
 Тиазин 349, 354

Тиксотро
 Тимол 50
 Тимус 46
 Тиндализа
 Тиоамин
 Тиогисти
 349
 Тиоглико
 Тиоглюко
 Тиоглюк
 Тиокарби
 Тиофаны
 Тирамин
 Тирамин
 Тирозила
 Тирозилс
 Тирозилс
 221
 Тирозин
 148, 14
 160, 16
 185, 21
 Тирозин,
 "
 "
 "
 индола
 Тирозина
 Тирозин-
 Тирозино
 Тирозинос
 Тирозол
 Тироксин
 338, 46
 "
 Тиронин
 Тир-прот
 Титан 11
 Тококини
 Токсин, д
 Токсины
 Токсоиды
 Толуол 3
 Толуолсу
 Торосвин
 Траулерн
 Трегалоз
 Трегалоз
 Треоза 5
 Триазела
 Трибути
 Тригекс
 567
 Триглиц
 401
 Тригоне
 Тригоне
 Тризов
 Трилаур
 Тримети
 Тримети
 Тримети
 Тримети
 Тримети
 Тримети

Тиксотропия 99
Тимол 506
Тимус 465
Тиндализация 367
Тиоаминопентеновая кислота 349
Тиогистидин 41, 136, 137, 193, 194, 344, 349
Тиогликолевая кислота 579
Тиоглюкоза 41
Тиоглюкозидосульфатаза 617
Тиокарбимидоглюкозиды 538
Тиофаны 19
Тирамин 173, 333, 344
Тираминоксидаза 173, 265, 335
Тирозиларгинин 212
Тирозилсерилпролилтирозин 221
Тирозилцистеил-глутаминовая кислота 221
Тирозин 22, 110, 115, 134, 135, 144, 146, 148, 149, 150, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 165, 169, 171, 171, 175, 185, 210, 333, 358, 464, 602, 618
Тирозин, биодериваты 334
 " действие тирозиназы 233
 " ■ мышечном экстракте 252
 " образование 5-6-дигидроксииндола 233
Тирозиназа 265, 618
Тирозин-гидантоин 334
Тирозиноз 334
Тирозинсульфоновая кислота 155
Тирозол 331, 333
Тироксин 40, 175, 196, 197, 198, 199, 334, 338, 462, 466, 482
 " синтез 194
Тиронин 197, 198, 199
Тир-протеины 222
Титан 11, 12, 14, 29
Тококинины 471
Токсин, дифтерии 22, 90, 438
Токсины 92, 445, 462
Токсоиды 117
Толуол 351, 399, 558, 566, 567
Толуолсульфонокислота 128
Торосвинец 37
Траулерный лов рыбы 379
Трегалоза 400, 439, 504, 580, 617
Трегалозный тип сахаров 546
Треоза 503
Триазелаин 404
Трибутирин 400
Тригексозан 535, 563, 564, 565, 566, 567
Триглицериды 410, оптические активные 401
Тригонеллин 353, 354, 359, 360
Тригонеллин хлорид, в моче 351
Триизовалерин 400
Трилаурин 400
Триметиламин 353, 356, 436,
Триметиламин, в хлопке 361
Триметиларабиноза 529
Триметиларабонолактон 529, 530
Триметиленгидантоин 143
Триметиленгликоль 576, 607

Триметилглюкоза 551, 565
Триметил-глюкоза ангидрид 552
Триметилксилосид 531
Триметилнафталин 398
Триметилфруктурановая кислота 528, 529
Триметил-хинолин 364
Триметоксиглутаровая кислота 523
Тринитрофенол 506
Триозиды 504
Триозы 612
Триоксиглутаровая кислота 515, 543
Триокси-холановая или холевая кислота 457
Триолеин 400
Трипальмитин 400
Трипептиды 209
Трипсин 106, 261, 264, 411, 438, 465, 471, 566, 601, 609, 612, 618, 620
Трипсин Нортропа, кристаллический 266, 267
Трипсиноген 616, 620
Трипсинокиназа 215, 609
Триптаза 610
Триптазы 261, 262, 264, 615
Триптофан 22, 110, 119, 128, 129, 134, 135, 144, 146, 148, 149, 156, 157, 157, 158, 159, 161, 165, 169, 175, 186, 187, 200, 201, 202, 331, 340, 342, 464, 602
Триптофан, биодериваты 339
 " ■ мышечном экстракте 252
Триптофаназа 265
Триптофилаланилтриптофан 221
Триптофол 339
Трипт-протеины 222
Тририцинолеин 400
Тристеарин 400
Тритикоголозиды 600
Тритиконуклеиновая кислота 306
Тритил-глюкозы 525, 536
Трифенилметил-глюкоза 525
Трифенил-метил-карбинол 536
Трифруктозан 600
Трихлороуксусная кислота 113
Трициклопептиды 219
Три-экорид ■ жире сардин 392
Тропин 358
Тропинон 358, 361

Углеводороды 73, 383, 394, 483, 502, 561, 562
Углеводороды, их окисление ■ жирные кислоты 400
Углекислый газ 87, 201, 371
Углерод 10, 12, 14, 15, 16, 17, 20, 38, 57, 58, 59, 61, 73, 110
Угли 21, 35, 399
 " витреновые 21
 " дуреновые 21
 " каменные 45, 558, 560, 561
 " клареновые 21
Уголь 471
 " каталитическое действие 327
 " мировые запасы 57
 " отравленный 327

Уксусная кислота 97, 98, 106, 107, 112, 113, 201, 330, 376, 377, 383, 410, 417, 460, 486, 556, 558, 559, 561, 569, 583, 575, 576, 577, 582, 583, 592, 594, 596, 597, 607, 618
 Уксусная кислота, из бетаина 353
 Ундецен 399
 Ураминокислоты 153, 334
 Уран 10, 12, 31, 32, 33, 34, 34, 35, 36, 37, 37, 38, 39, 55, 58, 60, 67
 Ураносвинец 35, 37
 Урацил 298
 Уреаза 164, 308, 350, 610, 618
 Уреидоглюкуроновая кислота 351
 Уреидо-группа 144
 Уретаны 621
 Уридин 303
 Уриказа 308
 Урожайность 69
 Уроканиновая кислота 343, 344, 349
 Уроксановая кислота 297
 Уронида 465
 Уроновые кислоты 514, 515, 516
 Уропорфирин, строение 282, 283
 Уротропин 374
 Фактор Z 474, 482, 582
 Фальбортит 23
 Фарнезол 397, 451, 485
 Фации 61
 Фекалии 466, 471
 Феллоновая кислота 393
 Феминизация самцов 470
 Фенантрен 546, 562
 Фенилаланилаланин 224
 Фенилаланилаланинангидрид 224
 Фенилаланиларгинин 212
 Фенилаланин 110, 134, 135, 144, 148, 149, 150, 151, 153, 157, 158, 160, 161, 162, 165, 171, 175, 184, 185, 335, 349, 358, 363
 Фенилаланин, в моче 351
 Фениламинкарбазид 351
 Фенилгидантоин 154
 Фенилгидантоин изовалина 163
 Фенилгидантоин лейцина 164
 Фенилгидразиды спирто-кислот 514
 β -фенил-глюкозид 610
 Фенилгорчичное масло 154
 Фенилизотианаты 154
 Фенил-окси-пропионовая кислота, из фенилаланина 330
 Фенилуксусная кислота, в жире туберкулезных бактерий 386
 Фенилураминоуксусная кислота 154
 Фенол 41, 113, 115, 128, 374, 375, 560, 561, 562, 617, 618
 Фенол, из тирозина 333
 Фенолазы 618
 Фенолкарбоновая кислота 333
 Фенолокислоты 402
 Финокислоты, (депсиды) 237
 Фенолсульфат 617
 Фенолсульфатаза 617
 Феномен свечения 54
 Ферколунг 561

Ферментации 570, 571, 577, 579, 580, 581, 582, 583, 586, 588, 589, 590, 591, 593, 594, 595, 596, 600
 Ферментации технические 622
 Ферменты 91
 α и β -ферменты 612
 Ферменты протеолитические 128
 Фибрин 97, 167, 168, 171, 220, 223
 Фиброин 111, 112, 113
 Фиброин шелка, получение метилпиразина 226
 Фигуры травления 51
 Фикоэритрин 113, 285
 Филлопиррол 280
 Филотион 610
 Фильтр Зейтца 377
 Фитаза 544, 617
 Фитин 544, 617
 Фитиновая кислота 543
 Фитол 290, 386, 419, 483, 485, 616
 Фитол, строение 290
 Фитостерол 430, 445, 447, 495, 541, 560
 Фитостигмин 355
 Флавиановая кислота 116
 Флокуляция 81
 Флора, галмейная 21
 Флоретин 540, 541
 Флоридзин 540, 541
 Флороглюцин 507, 543
 Флюоресценция 30
 Флюоресцирующие индикаторы 30
 Фолликулин 466, 467, 472
 Формальдегид 115, 145, 200, 201, 202, 436, 544, 545, 597, 598, 599, 600
 Формальдегид, как продукт фотосинтеза 291
 Формильные производные 153
 Формоза 598
 Формулы состава организмов 11
 Фосген 55, 445
 Фосфаген 347
 Фосфаген, (фосфокреатин) 255
 Фосфатаза 28, 410, 567, 580, 582, 610, 616, 617
 Фосфатидные кислоты 433, 439
 Фосфатиды 75, 355, 414, 433, 434, 438, 439, 444, 445
 Фосфоаргинин, в мышечном экстракте 252
 Фосфовольфрамовая кислота 159, 160
 Фосфоглюкопротеиды 314
 Фосфозиды 302
 Фосфокреатин, в мышечном экстракте 252
 Фосфолипиды 383
 Фосфолипиды 433
 Фосфопептиды 270
 Фосфопептон 270
 Фосфопептопротеиды 271
 Фосфопротейн 608
 Фосфор 10, 12, 14, 17, 18, 19, 20, 40, 41, 41, 55, 58, 70, 107, 398, 434, 444, 479, 562
 Фосфорилирование глюкозы 580, 581
 Фосфорная кислота 433, 437, 439

Фосфорная кислота
 органические
 фосфорнокислые
 фотоны 67
 фотосинтез 2
 фотосинтез г.
 френозин 441
 фростация 36
 фруктоза 97,
 512, 513, 51
 528, 529, 5
 591, 596, 5
 617
 d-фруктоза 6
 фруктозат ка
 фруктозидаз
 β -фруктозида
 фруктоголоз
 фруктопиран
 фруктофуран
 фруктуронов
 фтор 10, 12,
 фталил-поли
 фтиоевая ки
 фукоза 502,
 фукостерол
 фульвены 4
 фульвины 4
 фумараза 2
 фумаровая
 584, 585, 5
 фумаровая
 331
 пр
 оксалилук
 функции, ге
 гор
 изв
 кат
 фо
 ант
 Фуран 534,
 фуранозы 5
 фурфураль
 555, 588,
 Фурфураль,
 Халлахром
 Хейролин 5
 Хемолюмин
 Хенодезокс
 Химозин 11
 Хинизарино
 Хинин 362,
 Хинная ки
 Хинол 335
 Хинолин 36
 Хинон 618
 Хиодезокс
 Хитин 318,
 Хитозамин
 Хитопирро
 Хлеб 604,
 Хлеб, при
 черс

фосфорная кислота, формы связи в био-
органических соединениях 294
фосфоруноклаза 617
фотоны 67
фотосинтез 290, 291, 292, 293
фотосинтез глюкоидов 599
френозин 441, 442
фростация 368
фруктоза 97, 503, 504, 505, 507, 508, 511,
512, 513, 518, 519, 521, 520, 522, 527,
528, 529, 548, 569, 572, 573, 580, 588,
591, 596, 598, 599, 600, 606, 611, 614,
617
d-фруктоза 612
фруктозат кальция 505
фруктозидазы 617
β-фруктозидазы 607
фруктоголозиды 600
фруктопираноза 533
фруктофураноза 534, 546
фруктуроновая кислота 515
фтор 10, 12, 14, 26, 27, 34, 35, 40, 373
фталил-полипептиды 215
фтиоевая кислота 439
фукоза 502, 503
фукостерол 475
фульвены 483
фульвины 488
фумараза 234, 586, 593
фумаровая кислота 202, 333, 542, 573,
584, 585, 586, 587, 591, 592, 593, 594, 618
фумаровая кислота, из аспарагиновой
331
" преобразование в яблочную и
оксалилуксусную 234
Функции, геохимические 18
" гормональные 20
" известковая 18
" каталитические 20
" фосфатная 18
" антимаскулиновая 466
Фуран 534, 587
Фуранозы 534
Фурфураль 115, 505, 506, 516, 517, 543,
555, 588, 606
Фурфураль, образование из пентоз 234
Халлахром 359
Хейролин 539
Хемолюминесценция 55
Хенодесоксихолевая кислота 459
Химозин 119, 265, 321, 613
Хинизаринсульфоновая кислота 157
Хинин 362, 363
Хинная кислота 544
Хинол 335
Хинолин 363, 514
Хинон 618
Хиодесоксихолевая кислота 460
Хитин 318, 560, 562
Хитозамин 562
Хитопиррол 318
Хлеб 604, 605, 606
Хлеб, припек 605, 606
" черствение 606

Хлебопечение 600, 601, 605, 606
Хлор 10, 12, 14, 17, 18, 38, 398
Хлоралоза 534
Хлораль 534
Хлорамин 596, 597
Хлорацетилаланин 153, 211
Хлорентон 375
Хлоро-бензойная кислота 374
Хлороз, у растений 498
Хлорофил 18, 21, 386, 433, 483, 616
Хлорофил, биологическая функция 289
Хлорофилаза 290, 616
Хлорофилид 289, 616
Холяновая кислота 451, 457, 469
Холаловые кислоты 460
Холан 457
Холан-диен-карбоновая кислота 457
Холатриен-карбоновая " 451, 457
Холевые кислоты 451, 452, 453, 454, 455,
456, 460, 467
Холеновая кислота 459
Холеновая " 457
Холестан 450
Холестанол 450
Холестанон 450
Холестанотриол 447
Холестен 396, 450
ψ-холестен 447
Холестенон 447
Холестераза 616
Холестерилен 447, 449, 450
Холестерины 450
Холестерол 41, 53, 398, 399, 402, 414, 433,
434, 438, 444, 445, 446, 447,
483, 485, 495, 616
" биосинтез 398
" реакции 447
" строение 449, 452, 472
Холестеролы, в белках крови 278
Холин 355, 433, 435, 436, 437, 438, 439,
440, 481, 539, 617
" в мышечном экстракте 252
Холины 356
Холодильные вещества 368
Холоидановая кислота 454, 455
Хондритинсерная кислота 617
Хондрозин 317
Хондронин 316, 617
Хондритиновая кислота 315
Хондропротеиды 314, 316
Хондросульфатаза 617
Хром 10, 11, 12, 28, 38, 98
Хромопротеиды 271, 272
Хромосомы 66
Цвиттерионы 86, 87, 101, 102, 145, 205,
207, 224
Целлобиаза 557, 558, 617
Цезий 12, 20, 28, 36
Целлобиаза 557, 558, 617
Целлобиоза 504, 617
Целлюлаза 617
Целлюлоза 78, 504, 548, 550, 551, 552, 553,
554, 555, 556, 557, 558, 559, 560,
561, 562, 565, 567, 607, 617

Целлюлоза, ксантогенат 554
 " лак 555
 Целлюлозаны 551
 Целофан 554
 Центры активные 413, 421, 422, 423, 424, 425
 " опорные 93, 94
 " сорбционные 413
 Цереброзиды 434, 440, 441, 443, 521
 Цереброн 433, 441, 444
 Цереброновая кислота 393, 441, 442, 443, 444
 Цереброносерная кислота 442
 Церий 10, 12, 28
 Цериловый алкоголь 386
 Церины 383
 Церолы 383
 Цетилбутират 614
 Цетиловый алкоголь 386
 Цетолеиновая кислота 398
 Цианглюкозиды 537
 Цианиды 155
 Цианин 540
 Цианистый водород 371
 Цианистый калий 616
 Циановая кислота 349, 350, 351
 Цикл эстральный, половой 471
 Циклины 224
 " в строении белка 227
 Циклические кетоны 394
 Циклоаланилпролин 220
 Циклоаланилсерин 220
 " образование 3-метил-6-оксиметилпиперазина 226
 Цикловалилглицин превращение в имидазоловое производное 225
 Цикловалилфенилаланин, в строении белка 228
 Циклоглицилаланин 220
 Циклоглицилаланин, в строении белка 228
 Циклоглициласпарагиновая кислота, отношение к трипсину 231
 Циклоглицилвалин 220
 Циклоглицилвалин, в строении белка 228
 Циклоглицилглицин 349
 Циклоглициллейцин 220
 Циклоглицил-пролин 220
 Циклоглицилтирозин 220
 Циклозы 543, 545, 546
 Циклолейцил-аланин 220
 Циклолейцилвалин 220
 Циклолейцилглутаминовая кислота из глиаина 226
 Циклолейцил-лейцин 220
 Цикло-лейцил-лейцил-пролин 168
 Циклолейцилпролин 220
 Циклооксиглутамилпролин, из печени 281
 Циклооксипролилглицин из желатины 227
 Циклопептиды 145, 148, 151, 168, 171, 172, 173, 217, 222
 Циклопептиды (пептины) 104, 225
 Циклопептиды усвоение 230

Циклополипептиды 220, 567
 Циклопролиллейцин из желатины 227, 228
 Цикло-пролил пролил-лейцин 168
 Циклосерилсерин 220
 Циклотидипептид, таутомерная перегруппировка, 243
 " образование цистина 244
 Циклотрипептиды 220
 Циклофенилаланилаланин 220, 349
 Цимостерол 475
 Цинк 10, 11, 12, 12, 14, 21, 22, 24, 38, 39, 40, 41, 42, 91, 113, 376, 438, 499, 573, 589, 616
 Цинхонин 358, 363, 516
 Цибетон 394, 395
 Циркон 11, 29
 Цитаза 415, 557
 Цитидин 303
 Цитозин 298
 Цитозиназа 308
 Цитрациновая кислота 360
 Цитронин 588
 Цитрулин 141, 142, 150, 349, 353
 Цистеин 41, 132, 133, 160, 171, 175, 465, 493, 579
 Цистеин, превращение в цистин, значение железа 246
 Цистеил-глутаминовая кислота 221
 Цистеиновая кислота 246
 Цистин 22, 87, 106, 110, 116, 119, 120, 134, 135, 148, 157, 158, 159, 159, 160, 161, 165, 166, 167, 168, 169, 171, 189, 358, 464, 582, 602
 " окисление 326
 " превращение в цистеин, анаэробное разложение 246, 247
 " реакции Walker Pauly, пирувиновая, Sullivan'a, Flemming'a 243
 " формы с разными валентностями серы 245
 " циклическая форма 244
 Цистинурия 245, 349
 Цист-протеины 222
 Чай 28, 571
 Человек 10, 11, 12, 18, 20, 22, 23, 25, 26, 28, 29, 31, 36, 60, 63, 72, 77, 78, 119, 120, 245, 259, 272, 276, 284, 285, 310, 351, 355, 401, 411, 414, 434, 436, 441, 459, 461, 463, 466, 467, 469, 470, 474, 475, 481, 489, 583, 586
 Червь корабельный 556
 Червячок, Иванов 55
 Черемша 490
 Черепаша, жиры 402
 Черни, платиновая, палладиевая 419
 Черника 29, 70
 Чечевица 24
 Чешуя 27
 Шелк 210, 220
 Шелк Шардоне 555
 Шелковый пептон 608
 Шерсть 168

Шизомицеты 56
 Шикими кислоты 32
 Шкурки рыб 32
 Шоко 463, 465
 Шотт 322
 Шпат 18
 Шрот 380, 415
 Шавелевая кислота 592
 Щелока сульфиды
 Щитовидная железа
 Эдестан 87
 Эдестин 78, 81, 168, 223
 Эйгенол 542
 Эйглобулины 325
 Эйкортон 338
 Эквиленин 467
 Эквол 468
 Эггонин 362
 Экориновая кислота
 Экскреты 325
 Экстраглюкоза
 Эластин 140, 2
 Элаидиновая кислота
 Эледонин 353
 Электродиализ
 Электролиты 8
 Электроны 32
 Электропосол
 Элемент, время
 Элементы, куд
 " мину
 " недо
 " плея
 " обли
 " плюс
 " ради
 " редк
 " хими
 Элиадин-глицин
 Элитран 19
 Элуация (дез
 Элуирование
 Элуирование 411
 Элюаты 608
 Эманация рад
 Эмульгаторы
 Эмульгирова
 Эмульсии жи
 Эмульсии, ти
 Эмульсии 4
 612, 617
 Эмульсоиды
 Энантовая ки
 Эндокринные
 Эндокриноло
 Эндосперма
 Эндоэнзимы
 Энергия луч
 Энзимеризац
 Энзимерия 6
 42. Садиков. К

Шизомицеты 561

Шикими кислота 544

Шкурки рыб 379

Шок 463, 465

Шотт 322

Шпат 18

Шрот 380, 415

Шавелевая кислота 106, 571, 573, 587, 592

Щелока сульфитные 607

Щитовидная железа 11, 27

Элестан 87

Элестин 78, 85, 111, 112, 113, 158, 167, 168, 223

Эйгенол 542

Эйглобулины кровяной сыворотки 277

Эйкортон 38

Эквиленин 467, 468, 472

Эквол 468

Экгонин 362

Экориновая кислота 384

Экскреты 325

Экстраглюкоза 590

Эластин 140, 220

Элаидиновая кислота 389, 614

Эледонин 353

Электродиализ 104

Электролиты 82

Электроны 32, 92

Электропосол рыбы 373

Элемент, времени, биологический 50

Элементы, кумуляция 11

„ минусовые 13, 14

„ недостроенные 422

„ плеяда 37

„ облигатные 10

„ плюсовые 13, 14

„ радиоактивные 10

„ редкие 10

„ химические 10

Элиадин-глицерид 389

Элитран 199

Элуация (дезорбция) 607

Элуирование 607, 610, 613

Элуирование (дезорбция) энзимов 264, 411

Элюаты 608

Эманация радия 32, 590

Эмульгаторы 429

Эмульгирование 74

Эмульсии жировые 427, 428

Эмульсии, типы 428

Эмульсии 433, 445, 538, 540, 542, 610, 612, 617

Эмульсоиды 80

Энантовая кислота 417

Эндокринные заболевания 472

Эндокринология 70

Эндосперма 603

Эндоэнзимы 327

Энергия лучистая 32, 52, 92

Энзимеризация субстрата 621

Энзимерия 613

Энзимерное преобразование 595

Энзимеры 91

Энзимная субстанция 100, 607, 608, 614, 615, 619

Энзимодействия 594

Энзимокатализаторы 619

Энзимоносители 607, 608, 609, 614, 619

Энзимосинтез 613

Энзимы 9, 90, 91, 541, 542, 619

„ адаптивные 609

„ активирование 609

„ анаэробные 493

„ денатурация 609

„ дислокация 609

„ единицы 619

„ защитные 609

„ инактивирование 616

„ ионизация 610

„ купелирование 609

„ лецитиновые 438

„ липолитические 410

„ пересадка 608

„ протидолитические 261, 262

„ их разделение 264

„ пуриновые 307, 308

„ рецепторы 609

„ специфичность 611

„ тканевые 582

„ химия 622

Энолаза 85

Энолизация 146, 596

Энолизация пептидной связи, влияние трипсина 263

Эноль-форма 208

Энтбетанирование 356

Энтерокиназа 263, 616, 620

Энтерокиназы 621

Энтметилование в организме 310, 312

Энтметоксилирование 356

Эозин 445

Эпигидрин-альдегид 406

Эпимеризация 514, 522

Эпимеры 523

Эпинефрин 336

Эписаркин 311

Эпистерол 475

Эрепсин 214, 217, 261, 264, 465, 609, 610, 618, 620

Эргостанол 475, 476

Эргостерол 409, 446, 475, 477

„ эпидериваты 475

„ изомеры 476

Эрготетраен 476

Эрготионеин (тиазин), в моче 354

Эрготионин 343

Эритритол 592

Эритродекстрины 568

Эритроза 503

Эритроцим 542

Эритроциты 590

Эритрулоза 503, 592

Эруковая кислота 384, 389, 391, 419

Эры жизни 60

Эстер Гарден-Юнга 580

Эстер Нейберга 580

Эстер Робизона 439, 580
 Эстер серина 151
 Эстеразы 410, 412
 Эстолиды 402
 Эстрин 466
 Эстриновая реакция 466
 Эстрогенное действие 477
 Эструс 470
 Этиламин из аланина 331
 Этилбутират 407
 Этил-бутират, расщепление липазой 411
 412
 Этилен 200, 201, 202, 371, 555, 597
 Этиленгликоль 592, 597
 Этиленмолочная кислота 330
 Этилиден-молочная кислота из аланина
 330
 Этилметилкетон из норвалина 332
 Этилметилмалеиновая кислота 280
 Этил-миндальный эфир 411
 Эфир 382
 Эфиры целлюлозы 555
 Эффлераж 416

Юнипериновая кислота 384, 393
 Юрский период 60
 Яблочная кислота 156, 573, 574, 575, 585,
 586, 587, 592, 593, 594
 Яблочная кислота, из аспарагиновой кис-
 лоты 330
 Яд, змеиный 436, 437, 487
 „ кобры 122
 „ пчелиный 437
 „ столбнячный 122
 Яды 473
 „ жабы 347, 460
 „ колбасный, рыбный 366
 Яйца сквалов 398
 Яйцо куриное 445
 Яичники 470, 471
 Якритон 465
 Янтарная кислота 330, 573, 575, 576, 583,
 584, 585, 586, 587, 590, 592, 594, 618
 Янтарь 399

Стр.

76

77

114

165

187

189

192

207

233

243

270

275

277

280

281

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

к книге В. С. Садикова „Курс биологической химии“.

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать	По чьему недо- смотре
76	19 сн.	голубя	морской свинки	автор
77	таблица 17.	мышца гвинейского голубя	мышца морской свинки	„
114	5 сн.	НОН	НОН	корр.
165	14 св.	Дипп'у	Дипп'у	техн. ред.
187	2 сн.	■ нижней формуле должна быть вертикальная линия между H_2C и HN .		типогр.
189	16 св.	В формуле п. с) (правая часть) должна быть вертикальная линия между CH_2 и CH_2 .		„
192	формула	п. 3. Синтез Руман'а, вместо напечатанного	$ \begin{array}{c} \text{NH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{SC} \begin{array}{l} \nearrow 3 \\ \searrow 1 \end{array} \text{NH}_2 \quad \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{HS} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow 3 \\ \searrow 1 \end{array} \text{N} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{HC} \begin{array}{l} \nearrow 3 \\ \searrow 1 \end{array} \text{N} - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH} \end{array} $	редакт.
207	24 сн.	NH_3	NH_2	автор
233	17 „	■ средней формуле между CH_3 и C должна быть горизонтальная двойная линейка.		типогр.
243	8—9 св.	кальция	аммония	автор
270	15 сн.	$O - P$	$O = P$	типогр.
275	13 св.	a_2CO_3	Na_2CO_3	„
277	заголовок таблицы 36	Бел ровяной	Белки кровавой	„
280	4 сн.	$CO - OCH_3$	$CO - OC_2H_5$	автор
281	19 „	OOH	$COOH$	типогр.
284	10 „	CN	CH	корр.
296		■ формуле гуанина следует переместить, линейку, чтобы ею соединить CO с C .		типогр.
303	9 св.	p-кеторибозофосфорная	d-кеторибоафосфорная	корр.
308	18 „	аденозин	аденин	автор
315	5 сн.	H_2OH	CH_2OH	корр.
315	6—7 сн.	$ \begin{array}{c} \\ -CH \\ \\ -C \\ \\ H \end{array} $	$ \begin{array}{c} \\ -CH \\ \\ O \\ \\ -C \\ \\ H \end{array} $	автор
341	2—3 св.	Br 	Br C	типогр.
366	1 сн.	(1031)	(1931)	корр.
371	6 „	В 12	В 12	„
373	4 „	сцилаовая, (фрмалин)	салициловая, (формалин)	типогр.

СПИСОК

книг, имеющихся на Ленинградском складе издательства КУБУЧ.

1. Болдырев, Н. Н. Краткий сборник задач и упражнений по органической химии. 91 стр., цена 1 р. 20 к. Изд. 1932 г.
2. Бурсиан, В. Р. ■ Соколов, П. Т. Курс термодинамики. 352 стр., цена 5 р. 50 к. + пер. 80 к. Изд. 1935 г.
3. Виноградов, А. П. Геохимия живого вещества. 67 стр., цена 1 р. 75 к. Изд. 1932 г.
4. Глазенап, С. П. Математические и астрономические таблицы. 240 стр., цена 7 р. 50 к. Изд. 1932 г.
5. Грубе, Г. Основы электрохимии. 395 стр., цена 4 р. 50 к. Изд. 1932 г.
6. Зиновьев, А. А. Курс химии жиров. 307 стр., цена 4 р. 50 к. + пер. 40 к. Изд. 1932 г.
7. Кольтгоф, И. Объемный анализ, т. II. Практика объемного анализа. 674 стр., цена 8 р. + пер. 1 р. 50 к. Изд. 1932 г.
8. Крылов, А. Н. Лекции о приближенных вычислениях. 541 стр., Цена 15 р. Изд. 1933 г.
9. Курант, Р. Курс дифференциального и интегрального исчисления, ч. II. 343 стр., цена 3 р. Изд. 1931 г.
10. Его же. Курс дифференциального и интегрального исчисления, ч. II. 349 стр., цена 3 р. + пер. 40 к. Изд. 1931 г.
11. Лойцянский, Л. Г. Основы механики вязкой жидкости, вып. II. 272 стр., цена 4 р. 50 к. Изд. 1933 г.
12. Милинский, В. И. Дифференциальная геометрия. 332 стр., цена 4 р. + пер. 1 р. 25 к. Изд. 1934 г.
13. Мисловицер, Е. Определение концентрации водородных ионов в жидкостях. 426 стр., цена 3 р. 75 к. + пер. 70 к. Изд. 1932 г.
14. Михайленко, Я. И. Таблицы, отдельные главы общей и неорганической химии. 80 стр., цена 1 р. 50 к. Изд. 1932 г.
15. Михельсон, Н. С. проф. и бригада. Сборник задач и упражнений по курсу высшей математики. Цена 5 р. Изд. 1933 г.
16. Ортнер, Л. и др. Практикум по органической химии. 237 стр., цена 3 р. 20 к. Изд. 1932 г.
17. Павлов, Б. А. и Перекалин, Б. А. Органическая химия техникумов. 311 стр., цена 3 р. 25 к. — пер. 1 р. 25 к. Изд. 1933 г.
18. Теренин, А. Н. проф. Введение в спектроскопию. 308 стр., цена 5 р. Изд. 1933 г.
19. Чекин, П. Новейшие достижения в промышленности синтетического аммиака, ч. I. 115 стр., цена 1 р. 75 к. Изд. 1932 г.
20. Шидловская, А. Количественный анализ. 148 стр., цена 2 р. 40 к. Изд. 1932 г.
21. Шорыгин, П. Успехи органической химии. 305 стр., цена 6 р. 50 к. Изд. 1932 г.
22. Шуваев, А. Количественный анализ, ч. I. 95 стр., цена 1 р. 50 к. Изд. 1932 г.
23. Эмих, Ф. Микрохимический анализ. Методика ■ практика. 299 стр., цена 3 р. 50 к. Изд. 1932 г.

Заказы выполняются по получении задатка в размере 50% стоимости заказа. Заказы и задатки направлять по адресу: Ленинград 11, внутри Гостинного двора № 52—54, издательство КУБУЧ. Расчетный счет издательства № 603 в Ленинградском Областном Кооперативном банке.

Отв. редактор Н. Д. Зелинский.

Технич. редактор М. Ф. Клименко

Корректор В. П. Никонов.

Сдано в набор 29 апреля 1933 г.

Подписано к печати 7 мая 1934 г.

Формат бумаги $62 \times 93 \frac{1}{16}$.

Количество авторских листов 42 $\frac{1}{2}$.

Количество бумажных листов 21 $\frac{1}{4}$.

Количество типографских знаков в листе 80000

Ленгорлит № 10045

Кубуч № 1.

Заказ № 3756.

Тираж 6200 экз.

2-я типография Трансжелдориздата имени Лоханкова. Ленинград. Ул. Правды, 15.

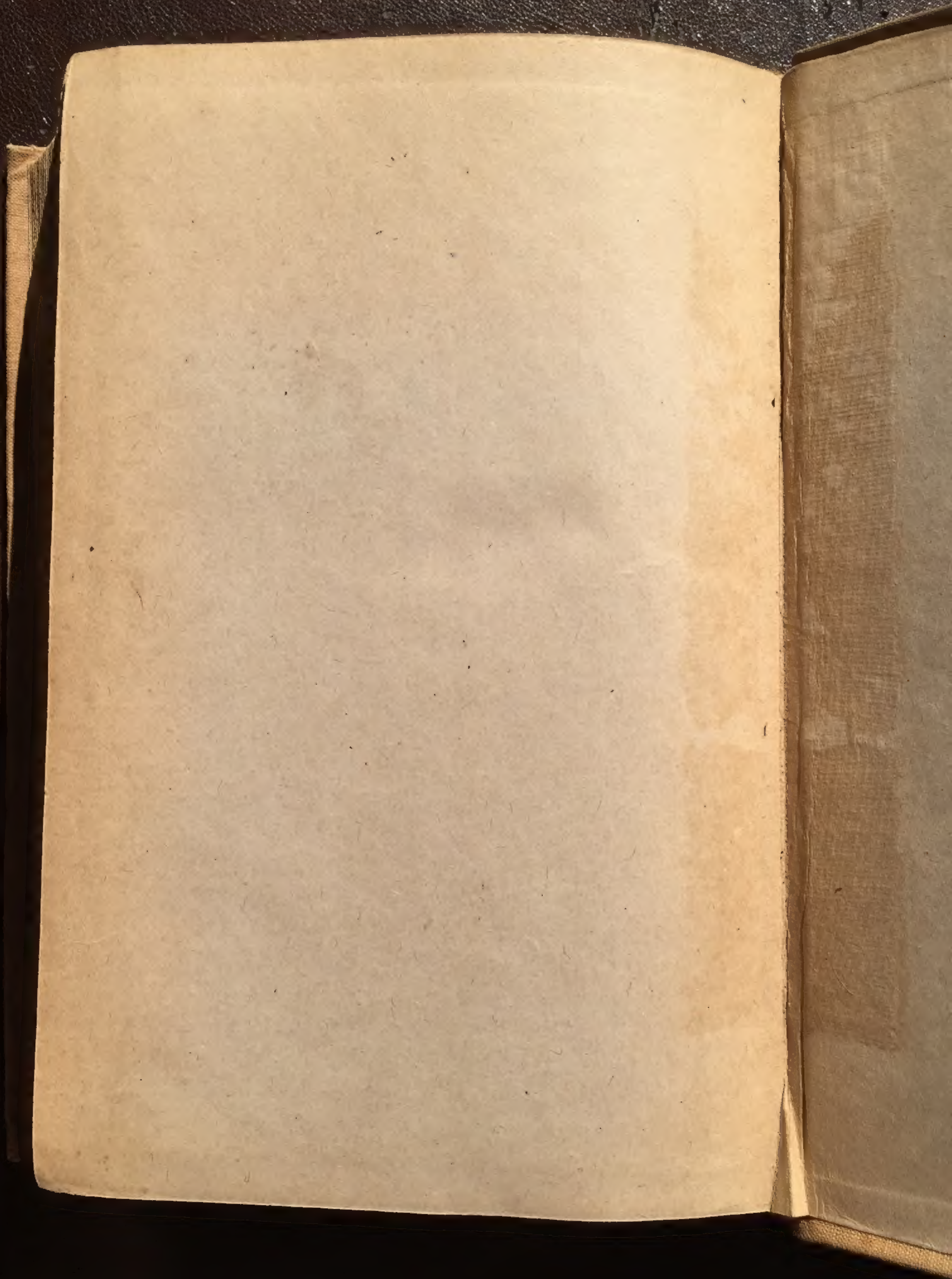
редактор М. Ф. Кли

но к печати 7 мая 1956.

о бумажных листов
те 80000

Тираж 6200

инград. Ул. Пражс



4003

Цена 10 р. 50 к.
Пер. 1 р. 50 к.

Ленинград. Вв. Гост. Двора 52—54. тел. 2-71-37

В. С. ГАМБЕР

КУРС
БИОЛОГИЧЕСКОЙ
ХИМИИ
